Bildung und Verhalten nichtklassischer Norbornyl-Kationen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Rainer Siegfried
aus Kassel

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Bildung und Verhalten nichtklassischer Norbornyl-Kationen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Rainer Siegfried
aus Kassel

Marburg/Lahn 1969

RIJKS
UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 23.6. 1969
Tag der mündlichen Prüfung: 2.7. 1969

Berichterstatter: Prof.Dr.W.Kirmse
Mitberichterstatter: Prof.Dr.K.Dimroth

Meiner Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.o.o.	Nichtklassische Norbornyl-Kationen	1
2.o.o.	Problemstellung	5
3.o.o.	Reaktionen und Ergebnisse	6
3.1.o.	Einführung	6
3.2.o.	Photolyse des Norcamphertosylhydrazons	10
3.2.1.	Photolyse in DMÄ/Wasser/NaOH	11
3.2.2.	Photolyse in Äthanol/Äthylat	11
3.2.3.	Photolyse in Trifluoräthanol/Trifluoräthylat	11
3.2.4.	Auswertung der Photolysen des Norcampher-tosylhydrazons	12
3.3.o.	Photolyse des Norpinanon-(2)-tosylhydrazons	13
3.3.1.	Photolyse in DMÄ/Wasser in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration	13
3.3.2.	Photolyse in Äthanol/Äthylat	15
3.3.3.	Photolyse in Trifluoräthanol/Trifluoräthylat	16
3.3.4.	Photolyse in DMÄ/D_2O/NaOD	17
3.3.5.	Vergleich der Photolysen des Norpinanon-(2)-tosylhydrazons	17
3.4.o.	Solvolysen von Norpinyl-Derivaten	18
3.4.1.	Solvolyse des Norpinyl-(2)-tosylates	18
3.4.2.	Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates	18
3.4.3.	Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates im Bombenrohr	18
3.5.o.	Photolyse und Thermolyse des Norpinanon-(2)-tosylhydrazon-Natriumsalzes in Diglyme	20
3.6.o.	Photolyse des 1-Methyl-Norcamphertosylhydrazons	21
3.7.o.	Photolyse des 1-Phenyl-Norcamphertosylhydrazons	22
3.8.o.	Photolyse des 1-Methoxycarbonylamino-Norcampher-tosylhydrazons	23
3.9.o.	Photolyse des 1-Amino-Norcamphertosylhydrazons	24

		Seite
3.10.o.	Thermolyse des 1-Carboxy-Norcamphertosyl-hydrazons in Äthylenglykol	25
3.11.o.	Photolyse des 5-Norbornen-on-(2)-tosylhydrazons	25
3.11.1.	Photolyse in Methanol/Methylat	25
3.11.2.	Photolyse in DMA/Wasser/NaOH	27
3.12.o.	Zersetzung des 6-endo-Carboxy-Norcamphertosyl-hydrazons	27
4.o.o.	Bildungsmöglichkeiten der Reaktionsprodukte	29
4.1.o.	Stabilisierungsmöglichkeiten des Norbornyl-Kations	29
4.2.o.	Substitutionsprodukte aus Photolysen und Solvolysen von Norpinyl-Derivaten	31
4.2.1.	Eliminierungsprodukte aus Photolysen des Norpinanontosylhydrazons	36
4.3.o.	Stabilisierungsprodukte des 1-Methyl-und 1-Phenyl-Norbornyl-Kations	38
4.3.1.	Substitutionsprodukte des 1-Methyl-Norbornyl-Kations	38
4.3.2.	Eliminierungsprodukte des 1-Methyl-Norbornyl-Kations	40
4.3.3.	Substitutionsprodukte des 1-Phenyl-Norbornyl-Kations	40
4.3.4.	Eliminierungsprodukte des 1-Phenyl-Norbornyl-Kations	42
4.4.o.	Stabilisierungsprodukte des 1-Methoxycarbonyl-amino- und 1-Amino-Norbornyl-Kations	42
4.5.o.	Stabilisierungsprodukte des Norbornenyl-Kations	44
4.5.1.	Substitutionsprodukte des Norbornenyl-Kations	44
4.5.2.	Eliminierungsprodukte des Norbornenyl-Kations	46
4.6.o.	Kohlenwasserstoffe aus der Zersetzung des 6-endo-Carboxy-Norcamphertosylhydrazons	47
5.o.o.	Zusammenfassung	49
6.o.o.	Gaschromatographiebedingungen	53

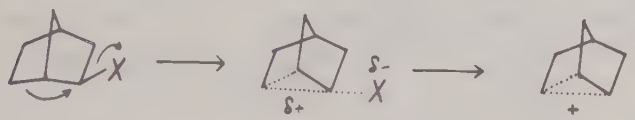
		Seite
7.o.o.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	55
7.1.o.	Norbornyl-Verbindungen	55
7.1.1.	Darstellung des Norcamphertosylhydrazons	55
7.1.2.	Darstellung der Norborneole	56
7.1.3.	Darstellung des endo-Norborneol-p-Nitrobenzoates	56
7.2.o.	Norpinyl-Verbindungen	57
7.2.1.	Darstellung von Norpinanol-(2)	57
7.2.2.	Darstellung des Norpinanol-(2)-p-Toluolsulfonsäureesters	57
7.2.3.	Darstellung des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates	58
7.2.4.	Darstellung des Norpinanon-(2)-tosylhydrazons	58
7.2.5.	Darstellung des Natriumsalzes des Norpinanon-(2)-tosylhydrazons	58
7.3.o.	1-Methyl-Norbornyl-Verbindungen	59
7.3.1.	1-Methyl-Norcampher	59
7.3.2.	Darstellung des 1-Methyl-Norcamphertosylhydrazons	59
7.4.o.	1-Phenyl-Norbornyl-Verbindungen	59
7.4.1.	Darstellung des 1-Phenyl-exo-Norborneols-(2)	59
7.4.2.	Darstellung des 1-Phenyl-Norcamphers	59
7.4.3.	Darstellung des 1-Phenyl-Norcamphertosylhydrazons	60
7.5.o.	1-Amino-Norbornyl-Verbindungen	61
7.5.1.	Darstellung der endo-Norbornen-(5)-carbonsäure-(2)	61
7.5.2.	Darstellung der endo-Norbornan-carbonsäure-(2)	61
7.5.3.	Darstellung von 2-exo-Brom-Norbornan-carbonsäure-(1)	62
7.5.4.	Darstellung von 2-exo-Brom-endo-Norbornan-carbonsäurechlorid-(2)	62
7.5.5.	Darstellung von 2-exo-Brom-endo-Norbornan-carbonsäure-(2)	62
7.5.6.	Darstellung des 1-Carboxy-Norcamphers	63
7.5.7.	Darstellung von Norcampher-1-isocyanat	64
7.5.8.	Darstellung von 1-Methoxycarbonylamino-Norcampher	65
7.5.9.	Darstellung des 1-Carbmethoxyamino-Norcampher-tosylhydrazons	65
7.5.1o.	Darstellung des 1-Amino-Norcampher-hydrochlorids	66
7.5.11.	Darstellung des 1-Amino-Norcamphertosylhydrazons	66

		Seite
7.6.o.	Darstellung des 1-Carboxy-Norcamphertosyl-hydrazons	67
7.7.o.	Darstellung des 6-endo-Carboxy-Norcampher-tosylhydrazons	67
7.8.o.	5-Norbornenyl-Verbindungen	68
7.8.1.	Darstellung der 5-Norbornenyl-acetate-(2)	68
7.8.2.	Darstellung der 5-Norbornen-ole-(2)	68
7.8.3.	Darstellung des 5-Norbornen-on-(2)	69
7.8.4.	Darstellung des 5-Norbornen-on-(2)-tosylhydrazons	69
7.9.o.	Ausführung der Photolysen	70
7.1o.o.	Ausführung der Thermolysen nach Bamford-Stevens	76
7.11.o.	Ausführung der Solvolysen	77
7.12.o.	Decarboxylierende Desaminierungen	79
8.o.o.	Vergleichssubstanzen	8o
8.1.o.	Norbornyl-Verbindungen	8o
8.1.1.	Nortricyclen	8o
8.1.2.	exo-Norbornyläthyläther	8o
8.1.3.	endo-Norbornyl-äthyläther	81
8.1.4.	endo-Norbornyltosylat-(2)	81
8.1.5.	Norbornyltrifluoräthyläther	81
8.2.1.	7-anti-Norbornenol	82
8.2.2.	7-anti-Norbornenyltosylat	82
8.2.3.	Tricyclo-[3.2.o.o.$^{2.7.}$]-heptan	82
8.3.o.	Norpinyl-Verbindungen	83
8.3.1.	Norpinyl-(2)-methyläther	83
8.3.2.	Norpinyl-(2)-äthyläther	83
8.3.3.	2-Methyl-Norpinanol-(2)	84
8.3.4.	2-Phenyl-Norpinanol-(2)	85
8.4.o.	Methyl-Norbornyl-Verbindungen	85
8.4.1.	2-Methylen-Norbornan	85
8.4.2.	1-Methyl-Nortricyclen und 1-Methyl-Norbornen	86
8.4.3.	2-Methyl-Norbornen-(2)	86
8.4.4.	1-Methyl-exo- und 1-Methyl-endo-Norborneol	86

		Seite
8.4.5.	2-exo-Methyl-endo-Norborneol-(2)	87
8.4.6.	2-endo-Methyl-exo-Norborneol-(2)	87
8.5.o.	Phenyl-Norbornyl-Verbindungen	88
8.5.1.	1-Phenyl-Nortricyclen	88
8.5.2.	2-Phenyl-Norbornen-(2)	88
8.5.3.	2-exo-Phenyl-endo-Norborneol-(2)	88
8.5.4.	1-Phenyl-Norborneole-(2)	88
8.6.o.	5-Norbornenyl-(2)-Verbindungen	89
8.6.1.	5-Norbornenyl-(2)-methyläther	89
8.6.2.	Nortricylmethyläther	89
9.o.o.	Literaturverzeichnis	90

1.o.o. Nichtklassische Norbornyl-Kationen:

Die wesentlich schnellere Solvolyse von exo-Norbornyl-Verbindungen 1 gegenüber vergleichbaren monocyclischen Substanzen deuteten Nevell, de Salas und Wilson[1], sowie später Winstein[2] durch eine Nachbargruppenbeteiligung des C_1-C_6 σ-Elektronenpaares.



1 2 3

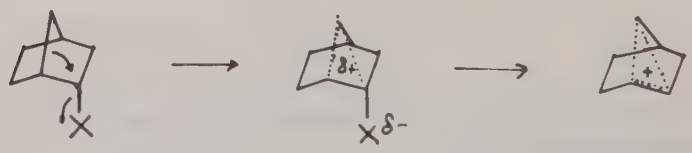
Diese Beteiligung führt zum Übergangszustand 2 und weiter zum nichtklassischen Ion 3.
Als nichtklassisch bezeichnet man im allgemeinen Carbonium-Ionen, die eine Ladungsdelokalisierung mit Hilfe von σ-Elektronenpaaren erreichen.
Von Winstein werden als Kriterien für das Auftreten des nichtklassischen Ions 3 angeführt:

1) eine starke anchimere Beschleunigung von exo-Norbornyl-Verbindungen,
2) völlige Racemisierung bei Solvolysen von optisch aktivem Ausgangsmaterial,
3) sehr hohe Stereospezifität der Produktbildung. Es werden 99,98% exo-Norbornyl-Derivate gebildet.

H.C.Brown und seine Schule[3] erklären die Besonderheiten bei Solvolysen von Norbornyl-Verbindungen durch ein schnell equilibrierendes klassisches Ionenpaar. Die vorwiegende exo-Substitution wird sterisch erklärt.
Bei einigen 2-Aryl-Norbornyl-Verbindungen gilt ein klassisches Carbonium-Ion als gesichert.

P.v.R.Schleyer[4] führt zur Erklärung der exo-Substitution vorwiegend Torsionsspannungen eines klassischen Carbonium-Ions im Übergangszustand an. Er hält diese jedoch nicht für voll ausreichend, um die experimentellen Daten zu erklären.

Bei dem anchimeren Effekt eines σ-Elektronenpaares in Solvolysen handelt es sich um eine Art S_Ni-Substitution, die synchron mit dem Austritt des Substituenten erfolgt. Dies erfordert die trans-Stellung von σ-Bindung und Substituenten.
Deshalb kann eine endo-Norbornyl-Verbindung 4 nur durch die C_1-C_7 σ-Bindung anchimer beschleunigt werden, wobei Übergangszustand 5 und Ion 6 resultieren.



4 5 6

Diese Nachbargruppenbeteiligung durch das C_1-C_7 σ-Elektronenpaar wird bei Solvolysen nicht in Betracht gezogen, weil dadurch eine zu starke Spannung des Systems auftreten würde.[5]

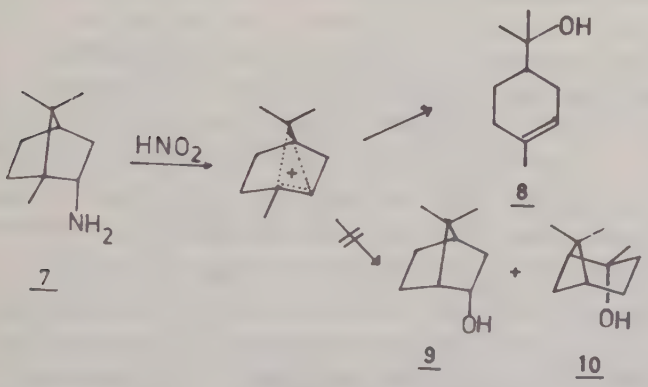
Auch bei Desaminierungen hält man eine Nachbargruppenbeteiligung im eben erwähnten Sinne nicht für wahrscheinlich, obwohl Corey und Mitarbeiter[6] bei der Desaminierung von endo-Norbornylamin die doppelte Menge endo-Acetat fanden wie bei der Desaminierung des exo-Isomeren.

Die Autoren erklären diese experimentellen Unterschiede, indem sie bei der Reaktion der endo-Verbindung zunächst die Entstehung eines klassischen Kations annehmen, welches teilweise durch Substitution abgefangen wird, jedoch hauptsächlich zum nichtklassischen Ion 3 weiterreagiert.

Von Streitwieser[7] werden die Unterschiede zwischen Solvolyse und Desaminierung durch das Auftreten eines sog. "hot ion" bei der Desaminierung erklärt.

Nur bei einigen substituierten Norbornyl-Verbindungen wurde in neuerer Zeit eine anchimere Beschleunigung durch das C_1-C_7 σ-Elektronenpaar diskutiert.

So wurde von Hückel[8] bei der Desaminierung von endo-Bornylamin 7 mit salpetriger Säure Terpineol 8 gefunden.

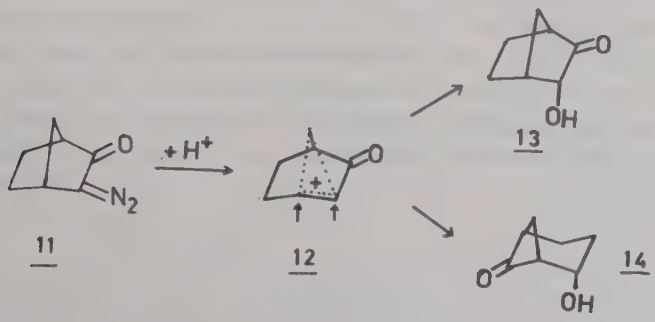


7 8 9 10

endo-Borneol 9 und cis-Methylnopinol 10 konnten bei der sauren Desaminierung von Hückel nicht nachgewiesen werden.

Diese Verbindungen wurden jedoch bei der photolytischen Zersetzung des Campherbenzolsulfonylhydrazon-Natriumsalzes in protischen Lösungsmitteln identifiziert.[9]

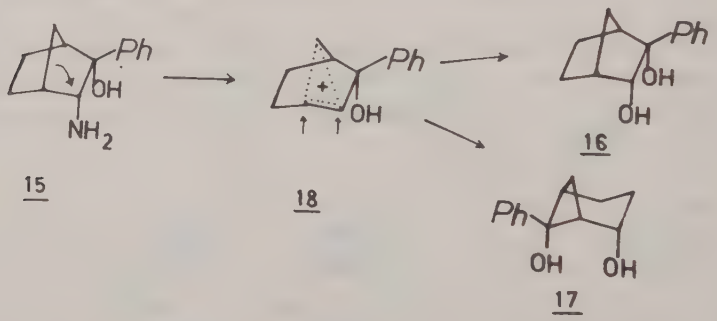
1966 wurde die säurekatalisierte Zersetzung des 3-Diazonorcamphers 11 von Yates und Crawford[10] beschrieben.



11 12 13 14

Die Autoren erhielten dabei 33% 13 sowie 29% 14. Sie formulierten als Zwischenstufe das nichtklassische Ion 12, welches durch Beteiligung der C_1-C_7 σ -Bindung zustande kommt.

Von C.J.Collins und Mitarbeitern[11] wurde ein Jahr später das Verhalten des 3-endo-Hydroxy-3exo-Phenyl-2-endo-Norbornylamins 15 bei der sauren Desaminierung untersucht.



15 18 16 17

Auch hier könnte die Bildung von 6% 16 und 22% 17 über das nichtklassische Kation 18 verlaufen.

Die bisher bekannten Beispiele zeigen, daß die Nachbargruppenwirkung einer C_1-C_7 σ -Bindung nur dann möglich ist, wenn in 1-Stellung elektronendrückende oder in 3-Stellung elektronenziehende Substituenten vorhanden sind.

2.o.o. Problemstellung:

Ziel der Arbeit war es, die Existenz des C_1-C_7 verbrückten nichtklassischen Norbornyl-Kations 6 nachzuweisen.

Es wurde daher versucht, das Ion 6 durch einen bisher unbekannten Weg aus Norpinyl-Derivaten[12] (Bicyclo [3.1.1.] heptan) darzustellen, sowie durch Substitution mit unterschiedlich stark elektronenschiebenden Substituenten in der 1-Stellung an Norbornyl-Verbindungen einen Einfluß auf die Nachbargruppenwirkung der C_1-C_7 σ -Bindung auszuüben.

Wegen der Gefahr der säurekatalisierten Umlagerung der entstehenden Reaktionsprodukte erscheint eine saure Desaminierung zur Darstellung des Carbonium-Ions 6 nicht geeignet.

Auch Solvolysen scheiden wegen der hohen Solvatisierung und deshalb geringen Energie des Carbonium-Ions aus.[2]

Es wurde daher die Zersetzung der Diazoverbindung benutzt, da diese

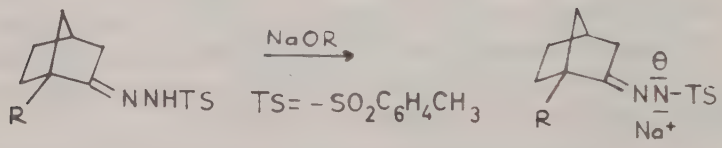
1) in stark basischem Milieu noch protoniert wird,[13]
2) auf Grund sterischer Hinderung bevorzugt von der exo-Seite protoniert werden sollte,[4] was zur Bildung des endo-Diazonium-Ions führt,
3) die Gewähr für eine kinetische Kontrolle der Reaktion bietet, da die Zersetzung bei Zimmertemperatur vorgenommen werden kann.

Üblicherweise wählt man die alkalische Zersetzung von N-Nitroso-harnstoffen,[14] um zur Diazoverbindung zu gelangen. Da jedoch die N-Nitrosoharnstoffe von Aminen, die in α -Stellung ein sekundäres Kohlenstoff-Atom besitzen nicht darstellbar sind, wurde die photolytische Zersetzung der Tosylhydrazon-Natriumsalze in protischen Lösungsmitteln durchgeführt.[15]

3.o.o. Reaktionen und Ergebnisse:

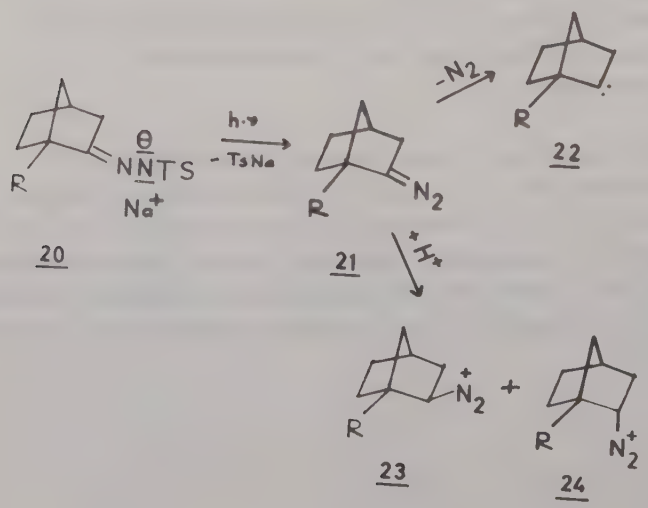
3.1.o. Einführung:

Der erste Schritt bei der Belichtung eines Tosylhydrazons 19 in alkalischem Medium besteht in der Ablösung des am



19 20

Stickstoff gebundenen Protons durch die vorhandene Base[16] zum Natrium-Salz 20.
Durch die Lichtenergie tritt nun die Spaltung in das Sulfinat-Anion und die 2-Diazonorbornan-Verbindung 21 ein. Die so gebildete Verbindung 21 kann nun durch direkte Stickstoff-Eliminierung zum Carben 22 oder durch Protonierung zum exo-23 und endo-Diazonium-Ion 24 reagieren.[17]



20 21 22 23 24

Die Bildung von 22 spielt in protonenhaltigen Lösungsmitteln nur eine untergeordnete Rolle, dominiert jedoch bei Verwendung von protonenfreien Lösungsmitteln.[16,18-21)]

Die aliphatischen Diazonium-Ionen 23 und 24 spalten sofort Stickstoff ab, wobei man eine Beteiligung der C_1-C_6- und der C_1-C_7 σ-Bindung diskutieren kann.
Diese Beteiligung würde zu den nichtklassischen Ionen 3 und 6 führen.
Die photolytische Zersetzung der Tosylhydrazon-Natriumsalze gestattet eine breite Auswahl von Lösungsmitteln. Dies ist besonders günstig, da durch Variation der Nucleophilie und der Basenkonzentration Einblicke über die Art und Lebensdauer der Zwischenstufen gewonnen werden können.

Zur praktischen Ausführung der Belichtungen ist folgendes zu beachten:
Die Reaktionsprodukte wurden an Hand ihrer Retentionszeiten gaschromatographisch identifiziert. Dazu wurden soweit möglich verschiedene Säulen benutzt.
Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte nach der Formel Halbwertsbreite × Peakhöhe. Teilweise wurden durch Zugabe eines Standards die Absolutausbeuten bestimmt.

Die bei jeder Zersetzung aufgefundenen Substanzen Benzol und Toluol werden nicht in den Tabellen aufgeführt, weil sie keine direkten Reaktionsprodukte sind, sondern aus der Zersetzung des bei der Photolyse abgespaltenen Tosylrestes stammen.

Auf Grund der Übersichtlichkeit und der Nomenklatur sollen alle in dieser Arbeit als Reaktionsprodukte anfallenden Substanzen an dieser Stelle zusammengefaßt werden.

25

Norbornan
Bicyclo[2.2.1.]-heptan

26

a)R=H Norbornen
b)R=CH_3 1-Methyl-
c)R=-Ph 1-Phenyl-

27

Norbornadien

28

a)R=$-CH_3$ 2-Methyl-norbornen

b)R=-Ph 2-Phenyl-

29

2-Methylen-norbornan

30

a)R=-H Nortricyclen

b)R=$-CH_3$ 1-Methyl-

c)R=-PH 1-Phenyl-

31

Tricyclo [3.2.o.$o^{2.7}$]-heptan

32

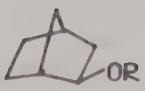
Norpinan Bicyclo[3.1.1.]-heptan

33

a)R=-H Norpinen

b)R=-OH Norpinanol

c)R=$-OCH_3$ Norpinenylmethyläther

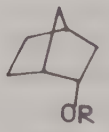


34

a)R=H exo-Norborneol

b)R=$-C_2H_5$ exo-Norbornyläthyläther

c)R=$-CH_2CF_3$ exo-Norbornyltrifluoräthyläther

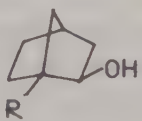


35

a)R= -H endo-Norborneol

b)R=$-C_2H_5$ endo-Norbornyläthyläther

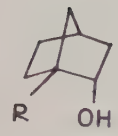
c)R=$-CH_2CF_3$ endo-Norbornyltrifluoräthyläther



36

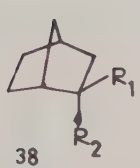
a)R=$-CH_3$ 1-Methyl-exo-Norborneol-(2)

b)R=Ph 1-Phenyl...



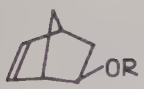
37

a)R=-CH_3 1-Methyl-endo-Norborneol(2)
b)R=-Ph 1-Phenyl...



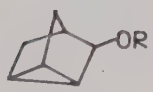
38

a)R_1=-OH R_2=-CH_3 2-endo-Methyl--exo-Norborneol-(2)
b)R_1=OH R_2=Ph 2-endo-Phenyl--exo-Norborneol-(2)
c)R_1=-CH_3 R_2=-OH 2-exo-Methyl--endo-Norborneol-(2)
d)R_1=-Ph R_2=-OH 2-exo-Phenyl--endo-Norborneol-(2)



39

40

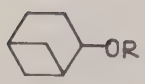


41

a)R=H exo-Norbornenol
b)R=CH_3-methyläther

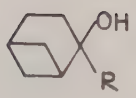
a)R=-H endo-Norbornenol
b)R=-CH_3 -methyläther

a)R=H Nortricyclanol
b)R=CH_3 -methyläther



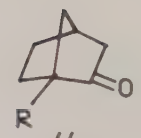
42

a)R=H Norpinanol
b)R=CH_3 Norpinyl-methyläther
c)R=C_2H_5 -äthyläther
d)R=CH_2CF_3 -trifluor-äthyläther



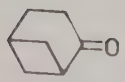
43

a)R=CH_3 2-Methyl-norpinanol(2)
b)R=Ph 2-Phenyl...



44

a)R=H Norcampher
b)R=CH_3 1-Methyl-
c)R=Ph 1-Phenyl-



45

Norpinanon-(2)

46

5-Norbornen-on(-2)
Dehydronorcampher

3.2.o. Photolyse des Norcamphertosylhydrazons:

Um die bei der sauren Desaminierung von Norbornylaminen[6] erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, und um säurekatalysierte Umlagerungen auszuschließen, wurde die Photolyse des Norcamphertosylhydrazons in alkalischen Medien ausgeführt.

3.2.1. Photolyse in Dimethoxyäthan/Wasser/NaOH:

Wegen der Unlöslichkeit des Tosylhydrazons in verdünnter Natronlauge wurde Dimethoxyäthan (DMÄ) als Lösungsvermittler benutzt.[15)]

3.2.2. Photolyse in Äthanol/Äthylat:

Dieses System wurde gewählt, weil die Nucleophilie des Äthanols gegenüber Wasser wesentlich erhöht ist und es somit wahrscheinlicher ist, eine kurzlebige Zwischenstufe abzufangen.
Sowohl in dieser Belichtung wie auch in 3.2.1. waren auch bei größter Einspritzkonzentration keine Norpinyl-Derivate 42 nachweisbar.
Das exo/endo-Substitutionsverhältnis ist in beiden Lösungsmitteln sehr ähnlich.

3.2.3. Photolyse in Trifluoräthanol/Trifluoräthylat:

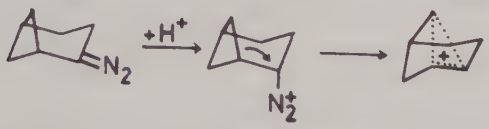
Auch das gegenüber Wasser und Äthanol wesentlich schwächere Nucleophil Trifluoräthanol ergibt ein ähnliches exo/endo-Substitutionsverhältnis.
Auch hier können keine Norpinyl-Derivate 42 nachgewiesen werden.

3.2.4. Auswertung der Photolysen des Norcamphertosylhydrazons:

Produkte	Retentionszeiten (min) Bel.			rel. Ausb. %		
GC	7.9.1. 6.1.2. 110°C	7.9.2. 6.1.4. 50°C	8.1.5. 6.1.4. 50°C	7.9.1.	7.9.2.	8.1.5.
26a Norbornen	5,2	21,4	-	0,1	1,9	-
30a Nortricyclen	5,4	24,o	24,o	5,9	55,6	0,9
34a exo-Norborneol	22,6	-	-	89,5	-	-
34b exo-Norbornyl-äthyläther	-	130,2	-	-	40,6	-
34c exo-Norbornyl-trifluoräthyläther	-	-	138,6	-	-	95,6
35a endo-Norborneol	23,7	-	-	4,5	-	-
35b endo-Norbornyl-äthyläther	-	127,8	-	-	1,9	-
35c endo-Norbornyl-trifluoräthyläther	-	-	136,o	-	-	3,5

3.3.o. Photolyse des Norpinanon-(2)-tosylhydrazons:

Da beim unsubstituierten Norbornyl-System keine Anzeichen für eine C_1-C_7 Verbrückung im Kation vorlagen, (es wurden keine Norpinyl-Derivate gebildet) wurde versucht, aus dem 2-Diazonorpinan 47 das Diazonium-Ion 48 zu erhalten.
Aus diesem sollte unter Verminderung der sterischen Spannung leicht das Ion 6 entstehen.



47 48 6

Außerdem spielt die Protonierungsrichtung hier keine Rolle, da die C_1-C_7 σ-Bindung und der austretende Substituent in jedem Falle trans zueinander stehen.

3.3.1. Photolyse in DMÄ/Wasser in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration:

Es wurde eine Basenabhängigkeit der Zersetzung aus den unter 3.1.o. erwähnten Gründen ausgeführt.
Ein unbekanntes Produkt wurde mit A gekennzeichnet.

Die Auswertung zeigt, daß die Basenkonzentration auf das exo-endo-Verhältnis keinen Einfluß hat. Sie wirkt sich lediglich im Verhältnis Eliminierung zu Substitution aus.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Produkte	Retentionsz. (min)		rel.Ausb. % Bel. 7.9.4.			
	Bel.7.9.4. GC 6.1.2. 40°C	GC 6.1.2. 100°C	I	II	III	IV
mMol NaOH	-	-	1,9o	2.87	7,36	10,o
mMol Tosyl-hydrazon	-	-	1,o	1,o	1,o	1,o
26a Norbornen	9,3	-	0,1	0,1	0,1	0,2
30a Nortricyclen	11,o	-	3,7	6,3	6,4	10,4
33a Norpinen	12,o	-	0,2	0,6	0,7	0,9
A	13,5	-	0,2	0,3	0,3	0,5
31 Tricyclo-[3.2.0.0.$^{2.7}$.] heptan	13,7	-	0,5	0,9	1,1	1,4
34a exo-Norbor-neol	-	29,4	52,7	50,4	49,8	47,9
35a endo-Norbor-neol	-	31,8	40,o	38,1	38,6	36,1
42a Norpinanol	-	34,1	2,6	2,2	3,o	2,5
Kohlenwasserst-% Olefine	-	-	4,7	8,2	8,6	13,4
Alkohole %	-	-	95,3	91,7	91,4	86,5
exo-Norborneol / endo-Norborneol =	-	-	1,32	1,32	1,29	1,32
endo-Norborneol / Norpinanol =	-	-	15,5	17,3	12,9	14,5

3.3.2. Photolyse in Äthanol/Äthylat:

Da die Basenkonzentration in Dimethoxyäthan/Wasser keinen Einfluß auf das exo/endo-Substitutionsverhältnis zeigte, wurde mit Äthanol ein stärker nucleophiles Lösungsmittel verwendet.

Zur zusätzlichen Identifizierung der Produkte Norbornan, Norpinan und Tricyclo 3.2.o.o.$^{2.7.}$-heptan wurde die Belichtungslösung nach 7.9.7. hydriert.
Auffallend ist die Zunahme an Norbornan nach der Hydrierung. Dies steht jedoch im Einklang mit der Literatur,[22] wonach Tricyclo 3.2.o.o.$^{2.7.}$-heptan bei der Hydrierung weitgehend Norbornan ergibt.

Produkte	Ret.Zeit (min) GC 6.1.4. 50°C	rel.Ausb. %	
		7.9.6.	7.9.6. (hydr.)
26a Norbornen	20,6	0,7	-
25 Norbornan	22,2	0,4	11,1
30a Nortricyclen	23,o	12,6	12,2
33a Norpinen	24,5	11,9	-
32 Norpinan	26,2	1,2	13,8
A	26,8	0,3	-
31 Tricyclo [3.2.o.o.$^{2.7.}$] heptan	27,1	16,1	4,7
35b endo-Norbornyl-äthyläther	124,8	24,5	25,2
34b exo-Norbornyl-äthyläther	127,8	20,9	21,6
42c Norpinyläthyl-äther	171,1	11,4	11,4

3.3.3. Photolyse in Trifluoräthanol/Trifluoräthylat:

Da Äthanol als Lösungsmittel eine Veränderung des exo/endo-Verhältnisses zugunsten der endo-Substitution erbrachte, wurde nun eine Zersetzung in Trifluoräthanol ausgeführt, da dieses schwächer nucleophil ist als Wasser.[23)24)]

Die Norbornyltrifluoräthyläther wurden durch Vergleich mit 8.1.5. identifiziert.
Der Norpinyltrifluoräthyläther konnte nicht dargestellt werden. Diese Belichtung war jedoch qualitativ mit der in Äthanol/Äthylat vergleichbar, was auch die sehr ähnlichen Retentionszeiten beweisan, sodaß die Zuordnung von 42c recht sicher ist.

Produkte	Ret.Zeit. (min) GC 6.1.4. 50°C	Bel.7.9.8. rel.Ausb.%
mMol Tosylhydrazon	0,45	-
mMol NaOH	2,88	-
26a Norbornen	20,4	0,9
30a Nortricyclen	23,1	31,3
31 Tricyclo[3.2.o.o.$^{2.7.}$] heptan	27,3	1,8
35c endo-Norbornyl-trifluoräthyläther	122,o	10,3
34c exo-Norbornyl-trifluoräthyläther	124,5	51,1
42c Norpinyltrifluor-äthyläther	168,o	4,6

3.3.4. Photolyse in DMÄ/D_2O/NaOD:

Um die Existenz des C_1-C_7 verbrückten Kations 6 zu erhärten, wurde die Belichtung in D_2O ausgeführt, um an Hand der Deuteriumverteilung in dem erhaltenen Alkoholgemisch Rückschlüsse auf die Entstehung der Alkohole ziehen zu können.

Der Deuterierungsgrad des unter 7.9.5. erhaltenen Alkoholgemisches wurde massenspektrometrisch zu 89,3% bestimmt.

Die quantitative Auswertung des NMR-Spektrums zeigt, daß endo-Norborneol 35a kein Deuterium in der 2-Stellung (α-zur OH-Gruppe) enthält.
Das vereinfachte H-2 Signal (ursprünglich handelte es sich um ein Dublett von Dubletts) beweist, daß das Deuterium vorwiegend in der 1-Position sitzt.
Andererseits ergibt die quantitative Auswertung, daß exo-Norborneol 34a $43^{\pm}$ 5% seines Deuteriums in der 2-Position enthält.

3.3.5. Vergleich der Photolysen des Norpinannon-(2)-tosylhydrazons:

Die Abhängigkeit des exo/endo-Substitutionsverhältnisses von der Nucleophilie des Lösungsmittels geht aus folgendem Vergleich klar hervor.
Hierbei wurde auf die Summe der Substitutionsprodukte (= 100) bezogen.

Produkte	Bel.7.9.8. R=-OCH_2CF_3	7.9.4.I R=OH	7.9.6. R=OC_2H_5
exo-Norbornyl-	76,3	55,3	36,8
endo-Norbornyl-	14,8	42,o	43,2
Norpinyl-	8,9	2,7	20,o
exo-Norbornyl / endo-Norbornyl	5,16	1,32	0,88
endo-Norbornyl / Norpinyl-	1,66	15,6	2,16

3.4.0. Solvolysen von Norpinyl-Derivaten:

Auf Grund des Verlustes an Ringspannungsenergie sollte auch die Solvolyse von geeigneten Norpinyl-Derivaten zur Ausbildung des C_1-C_7 verbrückten Norbornyl-Kations 6 führen.

3.4.1. Solvolyse des Norpinyl-(2)-tosylates:

Die Darstellung des Tosylates in Pyridin bei -10°C ergab ein Produkt vom Fp.: 27°C.
Dessen Solvolyse in wässrigem Aceton nach 7.11.1. ergab ausschließlich exo-Norborneol 34a.
Es wurde daher vermutet, daß sich das Norpinyltosylat unter "internal return" in das endo-Norbornyltosylat umgelagert hat. Ähnliches hatte Winstein[25)26)] beim Nopinyltosylat nachgewiesen. Der Vergleich des dargestellten Tosylates mit einer authentischen Probe endo-Norbornyltosylat[27)] bestätigte die Vermutung.

3.4.2. Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates in wässrigem Aceton:

Das Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoat wurde nach 7.11.2. 30 Stunden in wässerigem Aceton am Rückfluß gekocht. Nach der Aufarbeitung konnten jedoch keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

3.4.3. Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates im Bombenrohr:

Da sich das p-Nitrobenzoat als zu unreaktiv erwiesen hatte, wurden die Solvolysebedingungen entsprechend verschärft.
In Analogie zu einer Arbeit von W.G.Dauben[28)] wurde die Solvolyse im Bombenrohr nach 7.11.3. durchgeführt.

Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden von unumgesetzten Ausgangsmaterial säulenchromatographisch über Al_2O_3 getrennt

und dann gaschromatographisch untersucht.
Dabei wurde der Umsatz der Solvolyse zu etwa 30% bestimmt.

Das zurückerhaltene p-Nitrobenzoat zeigte eine deutliche Schmelzpunktsabweichung vom Ausgangsmaterial. Es wurde daher ein Gemisch aus verschiedenen p-Nitrobenzoaten vermutet. Versuche, das Gemisch dünnschichtchromatographisch zu trennen, hatten keinen Erfolg. Das bei der Solvolyse zurückgewonnene p-Nitrobenzoatgemisch wurde daher mit $LiAlH_4$ reduziert und die entstandenen Alkohole gaschromatographisch untersucht. Die Ergebnisse der Solvolyse und der Reduktion sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Produkte	rel.Ausb.% 7.11.3.	$LiAlH_4$-Red.
34a exo-Norborneol	62,5	5,3
35a endo-Norborneol	34,o	36,5
42a Norpinanol	3,5	58,2

Die 36,5% endo-Norborneol 35a aus der Lithiumalanat Reduktion zeigen, daß eine Umlagerung unter "internal return" zum endo-Norbornyl-p-Nitrobenzoat ein Hauptschritt der Reaktion sein muß.
Deshalb erschien es nun notwendig, die Solvolyse des endo-Norbornyl-p-Nitrobenzoates unter denselben Bedingungen wie 7.11.3. auszuführen.
Dabei konnte der Umsatz der Solvolyse des endo-Norbornyl-p-Nitrobenzoates zu maximal 1,5% bestimmt werden. Das bedeutet, daß hierdurch die Ergebnisse bei der Solvolyse des Norpinyl-p-Nitrobenzoates nur unwesentlich verändert werden.

3.5.0. Photolyse und Thermolyse des Norpinanon-(2)-tosylhydrazon-Natriumsalzes in Diglyme:

Um Aussagen über die Beteiligung einer Carben-Zwischenstufe bei der Kohlenwasserstoff- und Olefinbildung in der Norpinyl-Reihe machen zu können, wurde das Norpinanontosylhydrazon der Thermolyse nach Bamford-Stevens[16] (7.10.1.) unterworfen. Mögliche thermische Isomerisierungen wurden durch Photolyse des Norpinanontosylhydrazon-Natriumsalzes in Diglyme ausgeschaltet. 31 und 33a waren die einzigen Reaktionsprodukte beider Umsetzungen.
Bei der Photolyse in Äthanol wurden in der folgenden Tabelle die beiden Produkte auf 100% hochgerechnet, um sie direkt mit den Carben-Reaktionen vergleichen zu können.

Reaktion:	rel.Ausb.% GC 6.1.2. 40°C	
	33a Norpinen	31 Tricyclo [3.2.o.o.^{2,7}] heptan
7.1o.1. Thermolyse	94,4	5,6
7.9.3. Photolyse Diglyme	83,5	16,5
7.9.6. Phot.Äthanol	42,5	57,5

3.6.0. Photolyse des 1-Methylnorcamphertosylhydrazons in DMA/Wasser in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration:

Nachdem die bisherigen Versuche ein Norbornyl-Kation von hoher endo-Stereospezifität beweisen, galt es nun durch Einführung geeigneter Substituenten in die 1-Stellung des Norbornyl-Systems die Nachbargruppenwirkung der C_1-C_7 σ-Bindung zu untersuchen.
Als erster Substituent wurde eine Methylgruppe in die 1-Stellung eingeführt.
Die Gesamtausbeute dieser Belichtung wurde mit 2,2 Dimethylcyclohexanon als innerem Standard zu 70% bestimmt.

Produkte	Ret.Zeit (min.) GC 6.1.4.	Bel.7.9.9. rel.Ausb.%		
		I	II	III
mMol Tosylhydrazon	-	1,o7	1,2	1,o7
mMol NaOH	-	2,17	6,1	9,5
26b 1-Methyl-norbornen	bei 50°C 26,3	0,1	0,5	1,3
30b 1-Methylnortricyclen	28,2	2,1	8,2	17,3
28a 2-Methylnorbornen	33,2	0,7	3,1	2,7
29 2-Methylennorbornan	40,4	1,3	5,4	6,o
44b 1-Methylnorcampher	bei 80°C 84,2	1,3	1,8	2,6
38a 2-endo-Methyl-2-exo-Norborneol	127,6	79,5	73,3	59,5
43a 2-Methylnorpinanol-(2)	142,o	7,5	5,4	4,5
36a 1-Methyl-exo-Norborneol-(2)	163,o	1,6	1,6	1,7
37a 1-Methyl-endo-Norborneol-(2)	169,8	5,9	5,2	5,3

3.7.0. Photolyse des 1-Phenylnorcamphertosylhydrazons in DMÄ/Wasser/NaOH:

Obwohl ein-I-Substituent wie die Phenyl-Gruppe keinen elektronendrückenden Effekt hat, wurde die Photolyse ausgeführt, um Hinweise über eine mögliche Delokalisierung der positiven Teilladung in 1-Stellung über den Phenyl-Ring zu erhalten.

Produkte	Ret.Zeit (min) GC 6.1.2. 150°C	Bel.7.9.10. rel.Ausb. %
26c 1-Phenylnorbornen	15,0	Spur
30c 1-Phenylnortricyclen	15,9	9,6
28b 2-Phenylnorbornen	18,6	15,7
36b 1-Phenyl-exo-Norborneol-(2)	41,8	0,3
38b 2-endo-Phenyl-exo-Norborneol-(2)	48,2	69,3
38d 2-exo-Phenyl-2-endo-Norborneol	53,6	0,5
44c 1-Phenylnorcampher	57,2	2,5
43b 2-Phenyl-Norpinanol-(2)	59,6	1,9
37b 1-Phenyl-endo Norborneol-(2)	66,8	0,2

3.8.0. Photolyse des 1-Methoxycarbonylamino-Norcampher-tosylhydrazons in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration:

Einen wesentlich größeren Effekt als Alkyl- oder Aryl-Gruppen sollte die Einführung einer Methoxycarbonylamino-Gruppe bewirken, da hier die Ausbildung von besonders stabilisierten Carbonium-Immonium-Ionen[29)30)] möglich ist.

Auf Grund dieser Tatsache wurde auch bei der Aufarbeitung schwach angesäuert, um gebildete ketalartige Zwischenstufen zu hydrolisieren.

Die Gesamtausbeute der Belichtung wurde mit Nortricyclanon als innerem Standard zu 89-92% bestimmt.

Rkt.	mMol Tosyl-hydrazon	NaOH (n)	Bel. 7.9.11. rel.Ausb. %	
			44a Norcampher	45 Norpinanon-(2)
I	0,42	0,1	94,8	5,2
II	0,50	0,1	93,2	6,8
III	0,49	0,5	91,5	8,5
IV	0,50	1,o	89,o	11,o
V	0,44	2,o	88,o	12,o
Retentionszeit (min) GC 6.1.2. 120°C		-	12,1	16,1

3.9.0. Photolyse des 1-Amino-Norcamphertosylhydrazons in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration:

Da die Einführung der Methoxycarbonylamino-Gruppe gegenüber der Methyl-Gruppe keinen wesentliche Erhöhung der Ausbeute an Norpinyl-Derivaten bewirkte, wurde schließlich die 1-Amino-Verbindung photolysiert.
Hier sollte auf Grund des zur Verfügung stehenden freien Elektronenpaares die größte stabilisierende Wirkung zu erwarten sein.
Auch hier wurde wegen eventuell auftretender ketalartiger Zwischenstufen sauer aufgearbeitet.
Die Gesamtausbeute wurde mit Nortricyclanon als innerem Standard zu 84-95% bestimmt.

Rkt.	mMol Tosyl-hydrazon	NaOH (n)	Bel. 7.9.12. rel.Ausb. %	
			44a Norcampher	45 Norpinanon
I	0,21	0,05	70,2	29,8
II	0,21	0,1	71,8	28,2
III	0,21	0,5	71,o	29,o
IV	0,21	1,0	72,7	27,3

3.10.0. Thermolyse des 1-Carboxy-Norcamphertosylhydrazons in Äthylenglykol:

Mit der thermischen Zersetzung des 1-Carboxy-Norcamphertosylhydrazons in Äthylenglykol wurde eine von den bisherigen Belichtungen abweichende Reaktion ausgeführt.
Es ist bekannt, daß Ketopinsäure[31] (1-Carboxy-Apocampher) also eine β-Ketosäure auch unter schärfsten Bedingungen nicht decarboxyliert werden kann, da die dazu notwendige Ausbildung der Enol-Form gegen die Bredt'sche Regel verstößt.
Eine zur Darstellung des Dehydrobenzols[32] aus o-Aminobenzoesäure analoge "Decarboxylierende Desaminierung" sollte jedoch eventuell auch im Norbornyl-System möglich sein.
Die Versuche zeigten jedoch, daß bei der Thermolyse des 1-Carboxy-Norcamphertosylhydrazons in Äthylenglykol Glykolat bei 180-200°C keine Kohlenwasserstoffe oder Olefine nachweisbar waren. Auch hier tritt also sehr wahrscheinlich keine Decarboxylierung ein.

3.11.0. Photolyse des 5-Norbornen-on-(2)-tosylhydrazons:

Eine Doppelbindung in -Stellung zur 1-Position des Norbornyl-Systems sollte auf Grund einer möglichen Allylmesomierie ebenfalls eine positive Teilladung in der 1-Stellung stabilisieren können.
Diese Stabilisierung sollte mit der durch einen Phanyl-Kern bedingten vergleichbar sein.

3.11.1. Photolyse in Methanol/Methylat:

Wie die Auswertung ergab (es wurden Spuren von Nortricyclen und exo-Norbornylmethyläther gefunden) war das eingesetzte Dehydronorcamphertosylhydrazon durch geringe Mengen Norcamphertosylhydrazon verunreinigt. Dies konnte dünnschichtchromatographisch bewiesen werden.

Da der exo-Norbornylmethyläther nur in Spuren auftrat, konnte er trotzdem als innerer Standard zur Bestimmung der Gesamtausbeute der Belichtung verwendet werden. Die Ausbeute lag zwischen 75-82%.
Da der Norpinenylmethyläther 33c nicht direkt darstellbar ist, konnte er erst nach der Hydrierung der Belichtungslösung als Norpinylmethyläther 42b identifiziert werden.

Produkte	Ret.Zeit(min)		Bel.7.9.14. rel.Ausb. %				
	GC6.1.2. 45°C	GC6.1.3.	I	II	III	IV	V
mMol $NaOCH_3$	-	-	3	5	7	9	11
mMol Tosylhydrazon	-	-	1,5o	1,5o	1,5o	1,53	1,5o
26a Norbornen	6,6	bei50°C 10,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
27 Norbornadien	6,7	8,7	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4
39b exo-Norbornenylmethyläther	30,o	bei70°C 16,1	40,8	46,5	48,6	45,9	45,6
41b Nortricylmethyläther	44,7	20,5	57,4	51,3	49,7	52,2	52,3
33c Norpinenylmethyläther	49,4	21,9	1,3	1,7	1,3	1,3	1,3
42b Norpinylmethyläther	49,7	-	-	-	-	-	-

3.11.2. Photolyse in DMÄ/Wasser/NaOH:

Bei dieser Belichtung zeigte sich, daß das gebildete Norpinenol 33b nicht vom Nortricyclanol 41a zu trennen war, da letzteres in zu großen Mengen entstand. Erst nach der Hydrierung der Belichtungslösung ließ sich Norpinanol 42a nachweisen und somit war die Ausbeute an Norpinenol 33b quantitativ bestimmbar.

Produkte	Ret.Zeit (min) GC 6.1.2. 110°C	rel.Ausb. % Bel.7.9.15.
30a Nortricyclen	5,1	0,1
39a exo-Norbornenol	19,9	22,9
41a Nortricyclanol	22,5	75,8
33b Norpinenol		1,2
42a Norpinanol	23,7	-

3.12.0. Zersetzung des 6-endo-Carboxy-Norcamphertosylhydrazons:

Die "Decarboxylierende Desaminierung" des 6-endo-Carboxy-Norcamphertosylhydrazons wurde als möglicher Zugang zum Norpinyl-System untersucht.
Die photolytische Zersetzung nach 7.9.11. ergab keine nachweisbaren Reaktionsprodukte.
Anders die Thermolyse in Äthylenglykol analog zu 7.12.1. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen wurde mit Norbornen 26a als innerem Standard zu 15-25% bestimmt.

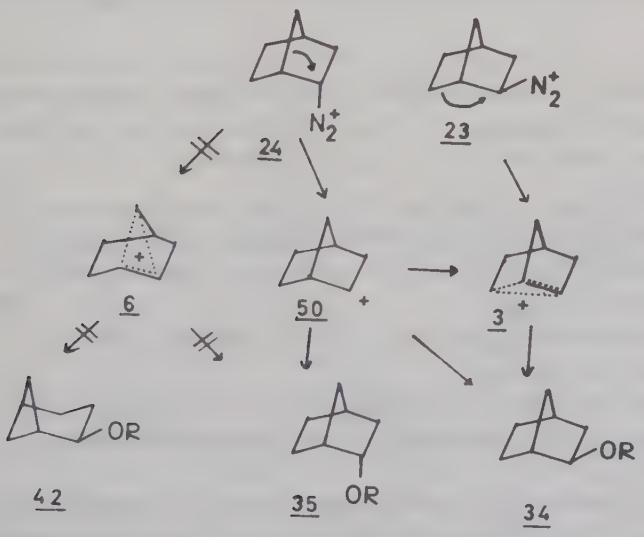
Rkt.	mMol Tosyl-hydrazon	mMol Na	Zers. 7.12.2. rel.Ausb. %	
			33a Norpinen	30a Nortricyclen
I	5,o	50	6,o	94,o
II	1,75	20	8,7	91,3
III	2,4	28	9,3	90,7

4.0.0. Bildungsmöglichkeiten der Reaktionsprodukte:

4.1.0. Stabilisierungsmöglichkeiten des Norbornyl-Kations:

Die Ergebnisse der Photolysen des Norcamphertosylhydrazons zeigen Übereinstimmung mit der von Corey und Berson durchgeführten Desaminierung von endo-Norbornylamin.[6)]

Wie schon unter 3.1.0. ausgeführt, sollte die Protonierung des bei der Photolyse gebildeten 2-Diazo-Norbornans zur Bildung der Diazonium-Ionen 23 und 24 führen, aus denen durch Nachbargruppenbeteiligung die Ionen 3 und 6 hervorgehen könnten.



Da jedoch die Bildung von Norpinyl-Derivaten 42 ausbleibt, wird man eine anchimere Beteiligung der C_1-C_7 σ -Bindung, die zum verbrückten nichtklassischen Ion 6 führt, ausschliessen.

Das bedeutet aber, daß auch die Bildung der endo-Norbornyl-Verbindungen 35 nicht über diese Zwischenstufe erklärt werden können.
Man muß daher, wie schon Corey[6], die Bildung eines klassischen Kations 50 diskutieren. Aus diesem sollten durch Substitution die endo-Norbornyl-Derivate 35 resultieren. Die exo-Norbornyl-Verbindungen 34 können durch direkte Substitution aus dem Ion 50 oder durch Umlagerung in das von Solvolysen[2] bekannte Ion 3 und anschließende Substitution entstehen.
Natürlich kann Ion 3 auch direkt durch C_1-C_6 Nachbargruppenbeteiligung aus dem exo-Diazonium-Ion 23 gebildet werden.

Die beiden Eliminierungsprodukte Nortricyclen 30a und Norbornen 26a können außer aus den oben diskutierten ionischen Zwischenstufen noch aus einer Carben-Zwischenstufe 22 hervorgehen.
Es ist bekannt, daß die basische Zersetzung des Norcampher-tosylhydrazons[33] in aprotischen Lösungsmitteln, also unter reinen Carben-Bedingungen, zu über 99% Nortricyclen 30a liefert, während Norbornen nur in Spuren auftritt.

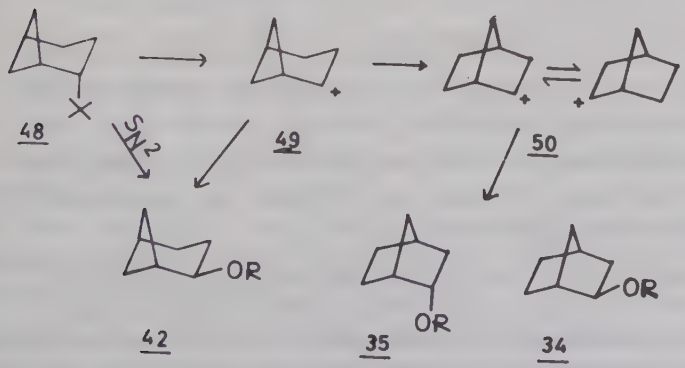
Dies bedeutet aber, daß das bei Photolysen gebildete Norbornen 26a aus einer ionischen Zwischenstufe entstehen muß, da die Ausbeuten, die bei reinen Carben-Bedingungen gefundenen weit übersteigen.
Für das Nortricyclen 30a kann die Bildungsweise nicht eindeutig festgelegt werden.
Von Nickon und Werstiuk[34] wird die Bildung von Nortricyclen 30a über eine 1,3-Eliminierung des endo-Diazonium-Ions 24a diskutiert.
Winstein[35][36] wertet die bevorzugte Bildung von Nortricyclen 30a gegenüber Norbornen 26a als Hinweis auf das nichtklassische Ion 3, welches möglicherweise über ein sog. "edge protonated" Cyclopropan-Derivat 53 zum Nortricyclen 30a führen soll.

3 53 30a

4.2.0. Substitutionsprodukte aus Photolysen und Solvolysen von Norpinyl-Derivaten:

Um die Entstehung der Substitutionsprodukte zu erklären, kann man theoretisch zwei verschiedene Wege einschlagen:

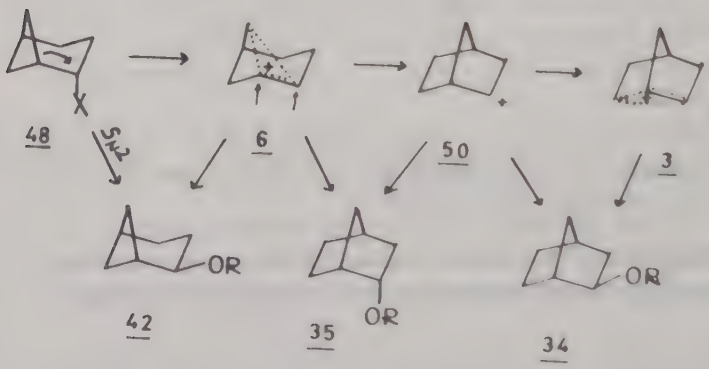
Weg A:
Alle gebildeten ionischen Zwischenstufen sind klassischer Art.



48 49 50 42 35 34

a) x = $-\overset{+}{N}_2$
b) x = -OPNB

Weg B:
Es wird ein nichtklassisches Norbornyl-Kation durch anchimere Beschleunigung ausgebildet, welches die Produktbildung bestimmt.



An Hand der Ergebnisse soll nun eine Diskussion dieser beiden Wege vorgenommen werden.
Bei allen Zersetzungen der Norpinyl-Derivate 48a,b fällt die hohe Ausbeute (15-43%) (vgl. 3.3.5.) an endo-Norbornyl-Verbindungen 35 sofort ins Auge.

Betrachtet man Weg A, so muß man die Bildung der endo-Norbornyl-Verbindungen 35 durch Substitution des klassischen Norbornyl-Kations 50 erklären.

Diese Tatsache steht jedoch im Widerspruch zur Literatur,[3)4)] die auch für das klassische Norbornyl-Kation 50 auf Grund sterischer Hinderung eine überwiegende Substitution von der exo-Seite fordert (maximal 5-10% endo-Substitution sollten möglich sein)[6)] (vgl.auch die Resultate mit Norcamphertosylhydrazon).
Die Entstehung der exo-Norbornyl-Verbindungen 34 läßt sich daher zwanglos aus dem Ion 50 erklären.
Auch für die Bildung der Norpinyl-Derivate 42 aus dem klassischen Kation 49 ergeben sich keine theoretischen Widersprüche.

Weiterhin kann man die Bildung der Norpinyl-Verbindungen 42 sowohl in Weg A als auch B durch einen direkten S_N2-Angriff des Nucleophils auf die Ausgangsverbindung erklären.

Festzuhalten ist, daß die hohe Ausbeute an endo-Norbornyl-Verb. 35 über die in Weg A skizzierten Zwischenstufen nicht befriedigend zu erklären ist.

Diesen Widerspruch behebt Weg B. Durch die Nachbargruppenwirkung der C_1-C_7 σ-Bindung im Ausgangsmaterial 48a,b wird das nichtklassische C_1-C_7 verbrückte Norbornyl-Kation 6 gebildet. Dabei wirken sich der Verlust an sterischer Spannung sowie die trans-Stellung von σ-Bindung und austretendem Substituenten besonders günstig aus.

Das so gebildete Ion 6 kann auf Grund seiner Orbitalüberlappung[37] nur aus der endo-Position (siehe Pfeilrichtung) substituiert werden, was zur Bildung von Norpinyl- 42 und endo-Norbornyl-Verbindungen 35 führt.

Das Substitutionsverhältnis sollte zu Gunsten der endo-Norbornyl-Verbindungen 35 verschoben sein, da die Norpinyl-Verbindungen 42 eine größere Ringspannungsenergie besitzen.

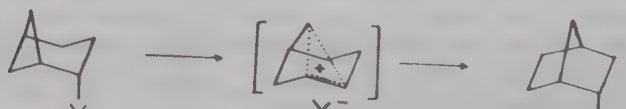
Diese Voraussagen werden durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt, wobei allerdings das Substitutionsverhältnis endo-Norbornyl-/Norpinyl-Verb. je nach Lösungsmittel stark schwankt.
So findet man sowohl bei Photolysen als auch Solvolysen in wässrigem Medium einen Wert von 10-14/1, während er in Äthanol und Trifluoräthanol bei 2/1 liegt.

Möglicherweise wird diese Diskrepanz durch den bereits diskutierten direkten S_N2-Angriff auf das Ausgangsmaterial bedingt, der natürlich die oben angegebenen Werte zu Gunsten der Norpinyl-Verbindungen 42 verfälschen würde.

Die entstehenden exo-Norbornyl-Verbindungen 34 können nicht aus dem Ion 6 entstehen.
Man muß daher annehmen, daß sich das Ion 6, möglicherweise über das klassische Norbornyl-Kation 50 in das energieärmere, bei Solvolysen diskutierte Carbonium-Ion 3 umlagert. Aus diesem können auf Grund der Orbitalüberlappung[37] nur die exo-Norbornyl-Verbindungen 34 hervorgehen.

Diese Umlagerung des nichtklassischen Ions 6 zum Ion 3 wird durch die starke Abhängigkeit des exo/endo-Norbornyl-Substitutionsverhältnisses von der Nucleophilie des Lösungsmittels bestätigt.
Die Werte, die von 5,16 in Trifluoräthanol als schwächstem Nucleophil bis zu 0.88 in Äthanol als stärkstem Nucleophil abfallen, (vgl. 3.3.5.) zeigen deutlich, daß das Ion 6 zur bestimmenden Zwischenstufe wird, je schneller man es durch Substitution abfängt. In Äthanol erhält man sogar mehr endo-35 als exo-Norbornyl-Verbindungen 34.
Dies beweist deutlich, daß ein C_1-C_7 verbrücktes Norbornyl-Kation 6 abgefangen werden kann.

Gestützt wird diese Aussage noch durch die bei den Solvolysen gemachten Beobachtungen. Bereits bei dem Versuch das Norpinyltosylat 51a darzustellen, lagerte sich dieses unter "internal

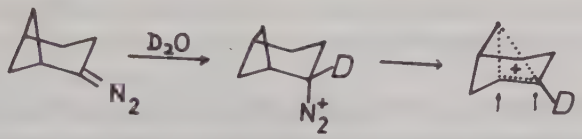


51 52

a) x = -OTS b) x = -OPNB

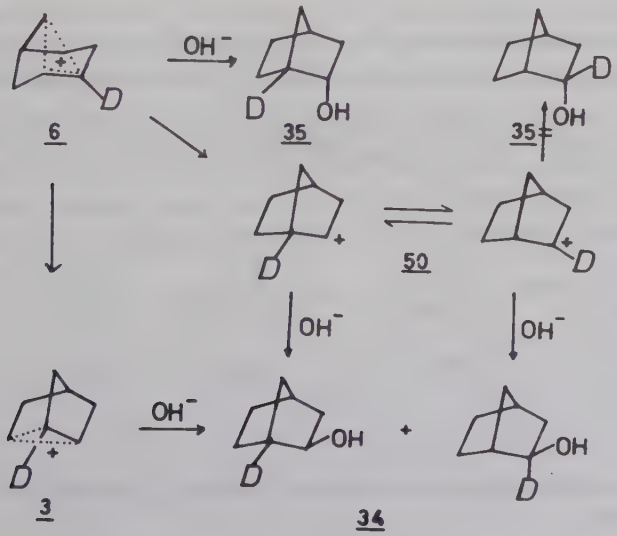
return" zum endo-Norbornyltosylat 52a um.[25)26)]
Auch bei der Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates 51b besteht der Hauptschritt der Reaktion in der Umlagerung zum endo-Norbornyl-p-Nitrobenzoat 52b.

Als weitere Bestätigung des nichtklassischen Norbornyl-Kations 6 wurden Deuterierungsversuche ausgeführt, wobei die Deuteriumverteilung durch quantitative NMR-Messung bestimmt wurde.
Die photolytische Zersetzung des Norpinanon-(2)-tosyl-hydra-



47 55 6

zons in DMÄ/D_2O/NaOD führt über die Diazoverbindung 47 zum deuterierten Diazonium-Ion 55, woraus das verbrückte, deuteriumhaltige Kation 6 entstehen sollte.
Das durch Substitution aus der endo-Position entstehende endo-Norborneol 35 sollte das gesamte Deuterium in der 1-Stellung tragen.



6 35 35 50 3 34

Würde jedoch ein klassisches Norbornyl-Kation 50 gebildet, so sollte das hieraus entstehende endo-Norborneol 35 Deuterium auch in der 2-Stellung, also in α-Stellung zur OH-Gruppe tragen.
Wie die Ergebnisse unter 3.3.5. zeigen, befindet sich im endo-Norborneol 35 kein Deuterium in der 2-Position. Dies beweist, daß das endo-Norborneol 35 nicht aus einem klassischen Norbornyl-Kation 50, sondern nur aus dem nichtklassischen Norbornyl-Kation 6 hervorgehen kann.

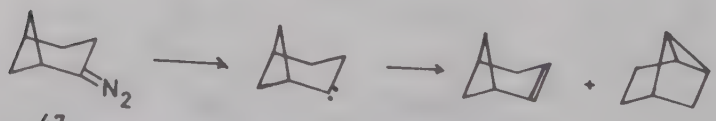
Über die Umlagerung des Ions 6 zum Carbonium-Ion 3 kann auf Grund der Deuteriumverteilung keine Aussage gemacht werden.

Aus beiden Ionen 3 und 50 sollte eine gleichmäßige Verteilung des Deuteriums auf die 1- und 2-Position resultieren. Der exo-Norborneol 34, der aus beiden Ionen 3 und 50 entstehen kann, enthält wie die Messungen zeigen (3.3.4.) $43 \pm 5\%$ seines Deuteriums in der 2-Stellung.

4.2.1. Eliminierungsprodukte aus Photolysen des Norpinanon-(2)-tosylhydrazons:

Zu den bisherigen Zwischenstufen muß bei der Besprechung der Eliminierungsprodukte noch eine weitere hinzugefügt werden.

So kann die bei der Photolyse gebildete Diazo-Verbindung 47 direkt Stickstoff zum 2-Carbena-Norpinan 54 verlieren,



47 54 33a 31

welches sich durch Einschiebung zum Norpinen 33a stabilisieren sollte.

Sowohl bei der Photolyse als auch bei der Thermolyse nach Bamford-Stevens wird neben Norpinen 33a noch Tricyclo [3.2.0.0.$^{2.7}$]-heptan gefunden. Eine analoge Einschiebung eines Carbens wird von H.Klusacek[38] im Bicyclo [3.3.1.]-nonan-System beschrieben.

Ein Vergleich der Ausbeuten von Photolyse und Thermolyse zeigt jedoch, daß das Tricyclo [3.2.0.0.$^{2.7}$]-heptan bei der Photolyse überwiegend aus einer ionischen Zwischenstufe gebildet werden muß.
Dabei kann man analog zur Nortricyclen-Bildung[35] ein protoniertes Cyclopropan 56 als Zwischenstufe annehmen.

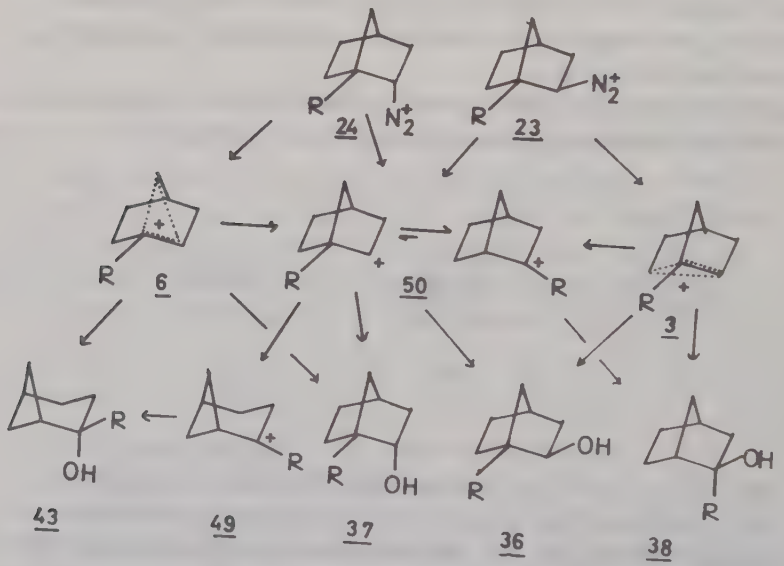
6 56 31

Die bei allen Photolysen gefundenen Produkte Nortricyclen 30a und Norbornen 26a können nur aus ionischen Zwischenstufen abgeleitet werden, da ja bei ihnen bereits eine Skelettumlagerung stattgefunden hat, die nur über Ionen möglich ist.

Die Tatsache, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe Norbornan 25 und Norpinan 32 nur bei der Photolyse in Äthanol gefunden werden, legt eine Hydrid-Übertragung nahe, die in Äthanol als Konkurrenzreaktion zur Substitution ablaufen könnte.

4.3.0. Stabilisierungsprodukte des 1-Methyl- und 1-Phenyl-Norbornyl-Kations:

Das folgende Schema gibt einen Überblick über die möglichen Zwischenstufen und die sich daraus ableitenden Substitutionsprodukte:



a) R = $-CH_3$ b) R = - Phenyl

4.3.1. Substitutionsprodukte des 1-Methyl-Norbornyl-Kations:

Betrachtet man die Ergebnisse in 3.6.0. so überrascht die Bildung von 2-Methyl-Norpinanol-(2) 43a (7,5%) und 1-Methyl-endo-Norborneol-(2) 37a (5,9%) besonders deshalb, weil bei allen bisher in der Literatur beschriebenen Untersuchungen über das 1- oder 2-Methyl-Norbornyl-Kation nichts Ähnliches gefunden wurde.[39]

Für die Bildung dieser beiden Produkte, die über ein klassisches Kation 50a nicht erklärt werden kann, muß man daher eine anchimere Beteiligung im Diazonium-Ion 24a annehmen, Das daraus resultierende nichtklassische Ion 6a wird durch Substitution aus der endo-Position zu den oben genannten Produkten 43a und 37a abgefangen.

Gegen die Bildung von 2-Methyl-Norpinanol-(2) aus einem klassischen 2-Methyl-Norpinyl-Kation 49a, welches durch Umlagerung aus dem klassischen Kation 50a entstehen kann, spricht die Bildung von 5,9% 1-Methyl-endo-Norborneol-(2), 37a, die man ja dann auch aus dem klassischen Ion 50a erklären müßte.
Betrachtet man jedoch das exo/endo-Verhältnis der 1-Methyl-Norborneole-(2), so stellt man fest, daß das sekundäre 1-Methyl-Norbornyl-Kation, welches sich ja überwiegend zum tertiären 2-Methyl-Norbornyl-Kation umlagern sollte, weitgehend aus der endo-Position substituiert wird.
Diese Beobachtung steht jedoch im Widerspruch zu allen bisher in der Literatur beschriebenen Ergebnissen, nach denen auch ein klassisches Methyl-Norbornyl-Kation überwiegend aus der exo-Stellung substituiert wird.[39)]

Auch zur Erklärung der exo-Substitutionsprodukte 1-Methyl-exo-Norborneol-(2) 36a und 2-endo-Methyl-exo-Norborneol-(2) 38a kann man eine anchimere Beteiligung, allerdings hier der C_1-C_6 σ-Bindung im Diazonium-Ion 23a diskutieren.
Als Argument für eine solche Beteiligung wird von Schleyer[40)] die 68 × schnellere Solvolyse von 1-Methyl-exo-Norbornyltosylat gegenüber exo-Norbornyltosylat angeführt.

Da das nichtklassische verbrückte Ion 3a nicht mehr symetrisch ist, ergeben sich daraus natürgemäß zwei Substitutionsprodukte, nämlich 36a und 38a. Dabei sollte auf Grund des stabilisierenden Einflusses der Methyl-Gruppe die Substitution bevorzugt an dem die Methyl-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom eintreten.

Dieselben Überlegungen treffen aber auch für die Bildung der exo-Substitutionsprodukte aus einem klassischen Kation 50a zu, welches im Gleichgewicht bevorzugt das stabilere tertiäre Kation bilden sollte.

Entscheidend für die klassische (50a) oder nichtklassische (3a) Art des Kations ist also die Frage, ob eine Umlagerung eines sekundären in ein tertiäres Methyl-Norbornyl-Kation oder die Verbrückung zum nichtklassischen Kation 3a energetisch günstiger ist.

Diese Entscheidung kann nicht getroffen werden, doch da eine C_1-C_7 Verbrückung im Kation 6a offenbar möglich ist, sollte eine C_1-C_6 Verbrückung, die ja zu einem noch weniger gespannten Ion 3a führt, noch leichter eintreten.

4.3.2. Eliminierungsprodukte des 1-Methyl-Norbornyl-Kations:

Die beiden Olefine 2-Methyl-Norbornen 28a und 2-Methylen-Norbornan 29 können sich nur vom tertiären Kation 50a ableiten.

Die beiden weiterhin auftretenden Produkte 1-Methyl-Norbornen 26b und 1-Methyl-Nortricyclen 30b können, wie vergleichende Versuche (8.4.2.) zeigen, sowohl aus einer ionischen als auch einer Carben-Zwischenstufe entstehen.

4.3.3. Substitutionsprodukte des 1-Phenyl-Norbornyl-Kations:

Die sehr geringe Menge an 1-Phenyl-endo-Norborneol-(2) 37b (0,2%) zeigt, daß man im Gegensatz zum 1-Methyl-System hier wohl die Ausbildung des verbrückten Ions 6b ausschließen muß.

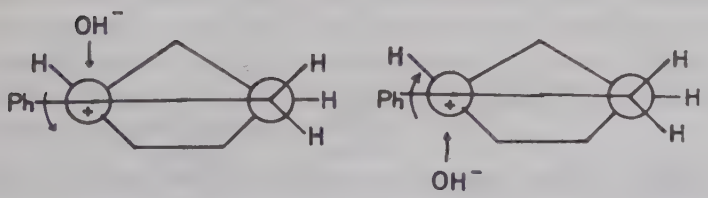
Vielmehr scheint die Wagner-Meerwein-Umlagerung des klassischen 1-Phenyl-Norbornyl-Kations in das tertiäre 2-Phenyl-Norbornyl-Kation die treibende Kraft der Reaktion zu sein.[41)]

Die in diesem Benzyl-Kation gewonnene Stabilisierungsenergie ist durch eine Verbrückung offenbar nicht zu erreichen.

Der entstehende 2-Phenyl-Norpinanol-(2) kann dann aber auch nur aus dem klassischen 2-Phenyl-Norpinyl-Kation 49b erklärt werden.
Die Umlagerung 1-Phenyl-Norbornyl-(50b) zum 2-Phenyl-Norpinyl-Kation (49b) sollte auf Grund des Energiegewinns des tertiären Kations möglich sein. Dagegen gerichtet ist natürlich die Zunahme an Ringspannungsenergie im Norpinyl-System.

Über eine C_1-C_6 anchimere Beteiligung kann hier nichts ausgesagt werden, da sich die weiteren Produkte 1-Phenyl-exo-Norborneol-(2) 36b (0,3%), 2-exo-Phenyl-endo-Norborneol-(2) 38d (0,5%) und 2-endo-Phenyl-exo-Norborneol-(2) 38b (69,3%) sowohl aus dem klassischen Kation 50b als auch aus einem verbrückten Ion 3b ableiten lassen.
Ein klassisches Kation 50b ist jedoch auch hier wahrscheinlicher.[42)]

Die überwiegende exo-Substitution dieses Kations[43)] erklärt Schleyer[44)] mit Torsionsspannungen im Übergangszustand.



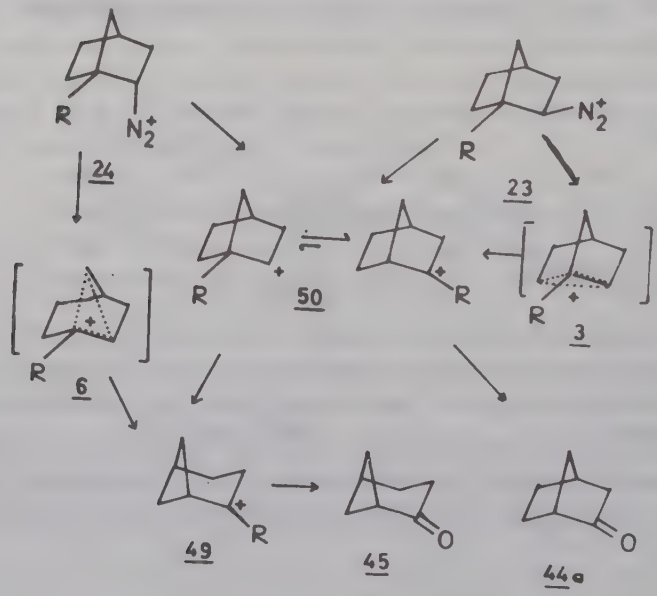
exo-Angriff endo-Angriff

Im klassischen Kation 50b bilden der Wasserstoff an C_1 und der Phenyl-Ring an C_2 einen Winkel von etwa 20°. Ein exo-Angriff entfernt beide Substituenten voneinander, während sie bei einem endo-Angriff sogar ekliptisch werden.

4.3.4. Eliminierungsprodukte des 1-Phenyl-Norbornyl-Kations:

Für die gebildeten Eliminierungsprodukte gilt das bereits beim 1-Methyl-Norbornyl-System gesagte.
Das 2-Phenyl-Norbornen 28b kann nur aus einer ionischen Vorstufe, die beiden weiteren Produkte 1-Phenyl-Norbornen 26c und 1-Phenyl-Nortricyclen 30c aus einer ionischen sowie Carben-Zwischenstufe stammen.

4.4.0. Stabilisierungsprodukte des 1-Methoxycarbonylamino- und des 1-Amino-Norbornyl-Kations:



c) R =-$NHCOOCH_3$ d) R = -NH_2

Der Unterschied zu den bisher untersuchten 1-substituierten Norbornyl-Systemen besteht hier in der Ausbildung von besonders mesomeriestabilisierten Carbonium-Immonium-Ionen.[29)30)] Bei diesen Ionen sollte eine nichtklassische Verbrückung einen vergleichsweise geringen Beitrag zur Stabilisierungsenergie leisten.
Ob die Endprodukte durch Eliminierung eines Protons vom Stickstoff-Atom oder durch Substitution der ionischen Zwischenstufen entstehen, wurde nicht untersucht.
Die gebildeten Zwischenprodukte ließen sich jedenfalls leicht zu Ketonen hydrolysieren.
Auf Grund der oben erwähnten Mesomeriestabilisierung der Carbonium-Immonium-Ionen sollte man eine klassische Struktur der Zwischenstufen annehmen.
Die beiden Carbonium-Immonium-Ionen 49c und 50c unterscheiden sich jedoch auf Grund ihrer Ringspannungsenergie. Norcampher 44a sollte daher das bevorzugte Endprodukt sein, da das Kation 50c energieärmer ist als 49c. Die beim 1-Amino-Norbornyl-System gefundenen 30% Norpinanon-(2) 45 lassen sich jedoch nicht ganz mit der Vorstellung einer Wagner-Meerwein-Umlagerung des Kations 50c,d in das Norpinyl-Kation 49c,d vereinbaren.

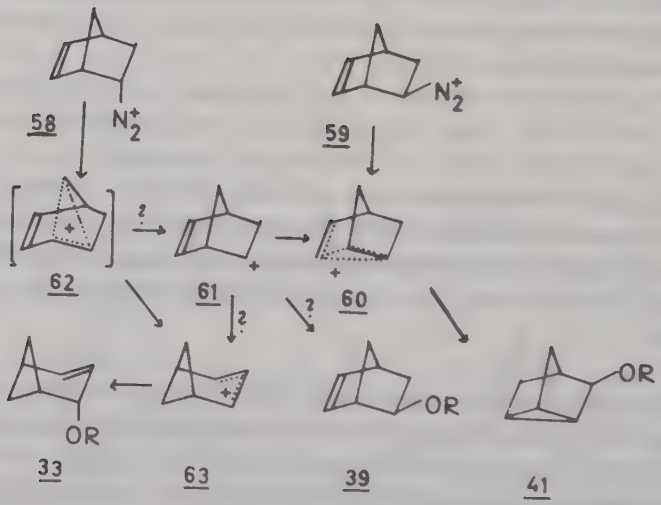
Ein Vergleich mit dem 1-Phenyl-Norbornyl-System erscheint interessant. Dort sollten ja für die klassischen Kationen 49b und 50b genau dieselben Überlegungen wie oben gelten. Das Substitutionsprodukt aus dem klassischen Norpinyl-Kation 49b wird jedoch nur zu 1,9% gefunden.

Man muß daraus schließen, daß zumindest das Ion 6d als Übergangszustand für die Bildung des klassischen Norpinyl-Kations 49d verantwortlich ist und daß eine Umlagerung des klassischen Kations 50d zum klassischen Norpinyl-Kation 49d in diesem Maße unwahrscheinlich ist.

Ein nichtklassisches Kation von der Art 6 wurde von G. Arend im 1-Amino-Apobornyl-System als Übergangszustand bewiesen.[9)]

Für die Bildung des Norcamphers 44a läßt sich natürlich dieselbe Überlegung anstellen. Auch hier sollten die Ionen 3c und 3d bestenfalls Übergangszustände, aber keine echten Zwischenstufen sein.

4.5.0. Stabilisierungsprodukte des Norbornenyl-Kations:



4.5.1. Substitutionsprodukte des Norbornenyl-Kations:

Die Bildung des exo-Norbornenyl- 39 und Nortricyl-Derivate 41 läßt sich am besten aus dem nichtklassischen, durch zusätzliche Homoallylwechselwirkung entstehenden, Kation 60 erklären.[45)]

Auf Grund der Orbitaltheorie[37)] ist es verständlich, daß dieses Ion 60 nur aus der exo-Position substituiert werden kann.

Bei den ausgeführten Belichtungen wurden auch nur die exo-Norbornenyl-Derivate 39 gefunden.

Die hohen Ausbeuten an exo-Norbornenylmethyläther stehen nicht im Einklang mit der Literatur,[45] doch wurden dort auch nur sehr schwach nucleophile Lösungsmittel und Anionen untersucht. Der Einfluß der Nucleophilie des Anions wird von Roberts bei der Formolyse und Acetolyse des exo-Norbornenylbrosylates[45] diskutiert.
Das wesentlich stärker nucleophile System Methanol/Methylat sollte daher die in der Literatur beschriebenen Ausbeuten an exo-Norbornenyl-Verbindungen übertreffen.

Das Auftreten der Norpinenyl-Derivate 33 kann man aber nur über ein klassisches Norpinenyl-Kation 63 erklären, da die aus dem nichtklassischen Ion 62 ebenfalls möglichen endo-Norbornenyl-Verbindungen 40 nicht gefunden werden.

Das Ion 62 kann also auch hier bestenfalls Übergangszustand aber nicht Zwischenstufe sein.
Auch die Umlagerung des klassischen Ions 61 zum Ion 63 kann nicht ausgeschlossen werden.
Die treibende Kraft sollte die sich im Norpinenyl-Kation 63 ausbildende Allylmesomerie sein.

Vergleicht man dieses System mit dem 1-Phenyl-Norbornyl-System, so fallen die Ähnlichkeiten deutlich auf.

In beiden Fällen ist eine Ladungsdelokalisierung in der 1-Stellung durch Ausbildung von Allyl- bzw. Benzyl-Kationen möglich. In beiden Zersetzungen werden entweder gar keine oder nur sehr wenig (0,2%) endo-Norbornyl-Verbindungen gefunden. Auch die Bildung der Norpinyl-Derivate stimmt in ihren Ausbeuten in etwa überein.
Man kann daher den Schluß ziehen, daß in diesen beiden Systemen mesomeriestabilisierte klassische Ionen einer C_1-C_7-Verbrückung überlegen sind.

Die Einführung eines Substituenten der nur zur Ladungsdelokalisierung in der Lage ist, hat also auf die Nachbargruppenbeteiligung der C_1-C_7 $\frown$-Bindung keinen Einfluß.

Vielmehr scheint eine Erhöhung der Nucleophilie der C_1-C_7 $\frown$-Bindung durch stark elektronendrückende Substituenten Voraussetzung ihrer anchimeren Beteiligung zu sein.

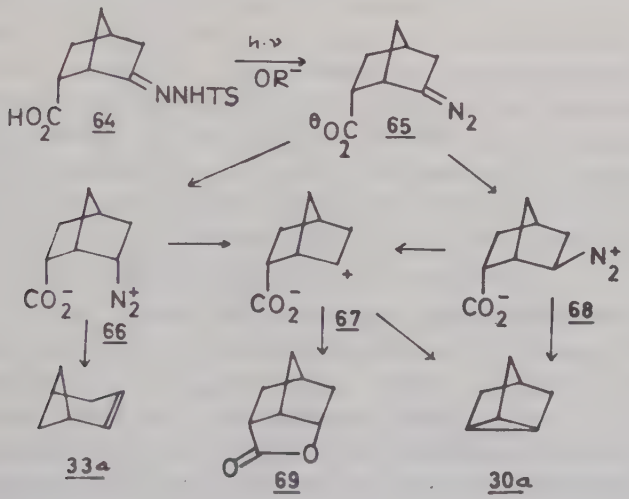
4.5.2. Eliminierungsprodukte des Norbornenyl-Kations:

Die Bildung des Norbornens 26a kann man nur befriedigend über die schon beim Norpinyl-System (4.2.1.) diskutierte Reduktion des Norbornen-Diazonium-Ions 58 oder 59 erklären.

Norbornadien 27 kann sowohl aus einer ionischen als auch Carben-Zwischenstufe entstehen, doch spricht die Zunahme der Ausbeute bei höherer Basenkonzentration für eine 1,2-Eliminierung.

4.6.0. Zersetzung des 6-endo-Carboxy-Norcamphertosyl-hydrazons:

Als ein weiterer Zugang zum Norpinyl-System kann die Zersetzung des 6-endo-Carboxy-Norcamphertosylhydrazons angesehen werden.



Auch hier besteht der erste Schritt in der Ausbildung der Diazoverbindung 65. Die Protonierung erfolgt zu den Diazonium-Ionen 66 und 68.
Durch einen cyclischen Mechanismus sollte aus dem endo-Diazonium-Ion 66 Norpinen 33a und aus dem exo-Diazonium-Ion 68 Nortricyclen 30a entstehen.
Dieser Mechanismus würde eine überwiegende Bildung von Norpinen 33a erwarten lassen, da ja das endo-Diazonium-Ion 66 bevorzugt gebildet werden sollte.
Die Zersetzung ergibt jedoch zu 91% Nortricyclen 30a, sodaß man einen Zweistufenprozess annehmen muß.[32]
Die Stickstoffabspaltung erfolgt zuerst und führt zu dem Ion 67.

Wenn dieses nun decarboxyliert, so kann nur noch Nortricyclen 30a gebildet werden.
Dieser Mechanismus wird auch noch durch die geringe Ausbeute an Kohlenwasserstoffen (15-25%) gestützt, denn die Hauptstabilisierungsreaktion des Kations 67 sollte die Ausbildung des Lactons 69 sein.[46)]

Dieses wird jedoch durch die Aufarbeitung nicht erfaßt.

5.0.0. Zusammenfassung:

Norpinyl-System: (siehe S.31,32)

Durch photolytische Zersetzung des Tosylhydrazon-Natriumsalzes entsteht die Diazoverbindung 47.
Diese kann direkt Stickstoff zum 2-Carbena-Norpinan 54 eliminieren, doch spielt diese Reaktion in protischen Lösungsmitteln nur eine untergeordnete Rolle. Die Protonierung zum Diazonium-Ion 48a ist hier die Hauptreaktion. Durch anchimere Beteiligung der C_1-C_7 Bindung entsteht ein Norbornyl-Kation 6 von hoher endo-Stereospezifität. Je stärker die Nucleophilie des Lösungsmittels, umso mehr endo-Norbornyl-35 und Norpinyl-Derivate 42 werden gebildet.

Auch bei der Solvolyse des Norpinyl-p-Nitrobenzoates 51b tritt das Kation 6 als Zwischenstufe auf, wie der "internal return" von 51b zu 52b und 51a zu 52a, sowie die Bildung von endo-Norborneol 35a beweisen. (siehe S.34)
Die gebildeten exo-Norbornyl-Verbindungen entstehen durch Umlagerung des Ions 6 in das von Solvolysen bekannte Carbonium-Ion 3.
Die Photolyse des Tosylhydrazons in D_2O führt zu der von der Theorie geforderten Deuteriumverteilung in den Endprodukten. (siehe S.35)
Die Eliminierungsprodukte Nortricyclen 30a, Norpinen 33a und Tricyclo[3.2.0.0.$^{2.7}$]-heptan entstehen nur in Äthanol in größerer Menge (etwa 34%).

1-Methyl-Norbornyl-System: (siehe S.38)

Auch hier kann das Auftreten des Kations 6a als gesichert gelten, wie die Bildung von 2-Methyl-Norpinanol-(2) 42a und 1-Methyl-endo-Norborneol-(2) 37a beweist.
Die Umlagerung des verbrückten Ions 6a zum klassischen 50a oder nichtklassischen Ion 3a erklärt die Bildung des Hauptproduktes 2-endo-Methyl-exo-Norborneol-(2) 38a. Kation 3a

kann auch direkt aus dem exo-Diazonium-Ion 23a durch Nachbargruppenbeteiligung der C_1-C_6 Bindung gebildet werden, doch auf Grund der exo-Protonierung sollte bevorzugt das endo-Diazonium-Ion 24a vorliegen.
Als Eliminierungsprodukte entstehen 1-Methyl-Norbornen 26b, 2-Methyl-Norbornen-(2) 28a, 1-Methyl-Nortricyclen 30b und 2-Methylen-Norbornan 29.

1-Amino-Norbornyl-System: (siehe S.42)

Es werden nur die beiden Ketone Norcampher 44a und Norpinanon-(2) 45 erhalten.
Auf Grund der Ausbildung stark mesomeriestabilisierter Carbonium-Immonium-Ionen sollten die Zwischenstufen klassischer Natur sein.
Die Bildung der klassischen Ionen 49c,d und 50c,d sollte jedoch synchron mit der Stickstoff-Abspaltung erfolgen.

1-Phenyl-Norbornyl-System: (siehe S.38)

Als Hauptprodukt wird 2-endo-Phenyl-exo-Norborneol-(2) 38b gebildet. Ein klassisches Kation 50b erscheint hier am wahrscheinlichsten.
Die Bildung von 2-Phenyl-Norpinanol-(2) 43b kann wegen der geringen Ausbeute (0,2%) an 1-Phenyl-endo-Norborneol-(2) nur über das klassische 2-Phenyl-Norpinyl-Kation 49b erklärt werden.
Auch hier kann das C_1-C_7 verbrückte Kation 6b bestenfalls Übergangszustand sein.
Eliminierung führt zu 1-Phenyl-Nortricyclen 30c und 2-Phenyl-Norbornen 28b.

5-Norbornenyl-System: (siehe S.44)

endo-Norbornenyl-Verbindungen 40 werden nicht gefunden, wohl aber Norpinenyl-Verbindungen 33. Dies deutet wie beim 1-Phenyl-System auf ein klassisches Norpinenyl-Kation 63 hin.

Als Hauptprodukte entstehen exo-Norbornenyl-Verbindungen 39 und Nortricyl-Verbindungen 41, deren Bildung aus dem durch Homoallylwechselwirkung entstehenden Kation 60 am besten erklärt werden kann.

Norbornyl-System: (siehe S.29)

Das Fehlen von Norpinyl-Derivaten 42 und die Bildung von endo-Norbornyl-Verbindungen kann man nur über ein klassisches Norbornyl-Kation erklären, das teilweise durch Substitution zu endo-Norbornyl-Verbindungen abgefangen wird, bevor es sich zum energieärmeren nichtklassischen Ion 3 stabilisiert.

6-endo-Carboxy-Norbornyl-System: (siehe S.47)

Bei der Zersetzung des Tosylhydrazons 64 in Äthylenglykol entstehen Nortricyclen 30a (91%) und Norpinen 33a (9%). Dabei muß man für die Bildung des Norpinens 33a einen cyclischen und für die Bildung des Nortricyclens 30a einen Zweistufen-Mechanismus annehmen.
Die geringe Ausbeute an Kohlenwasserstoffen von 15-25% erklärt sich möglicherweise durch die Ausbildung des Lactons 69.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L :

6.0.0. Gaschromatographiebedingungen:

Für die gaschromatographische Analyse und die präparative Abtrennung der Substanzgemische wurden folgende Geräte benutzt:

6,1.0. Qualitative und quantitative Analyse:

6.1.1. Beckmann GC 2

Säule K 20 ooo; 2m Kupfersäule Ø 4mm; 20% Polyäthylenglykol auf Chromosorb P
Durchfluß: 80-90 ml/min
Trägergas: Wasserstoff
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Temperatur: 130°C

Perkin-Elmer F6

6.1.2. Säule: Golay-Säule 1G3 50 m Stahlkapillarsäule mit Polypropylenglykol belegt Ø 0,25 mm
Durchfluß: 0,95-1,o ml/min bei einem Teilungsverhältnis von 1:150
Nebenfluß: 140-150 ml/min
Trägergas: Stickstoff; Eingangsdruck 1,5 atü
Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)
Temperatur: 35-160°C

6.1.3. Säule: Golay-Säule 3G2 50 m Stahlkapillarsäule mit Squalan belegt. Ø 0,5mm
Durchfluß: 0,95-1,0 ml/min bei einem Teilungsverhältnis von 1:420
Nebenfluß: 400-420 ml/min
Trägergas: Stickstoff; Eingangsdruck 0,4 atü
Detektor: FID
Temperatur: 50-70°C

6.1.4. Säule: Golay-Säule 7G3 100 m Stahlkapillarsäule belegt mit Polypropylenglykol Ø 0,5mm

Durchfluß: 0,9-1,0 ml/min bei einem Teilungsverhältnis von 1:400

Nebenfluß: 390-410ml/min

Trägergas: Stickstoff; Eingangsdruck 0,5 atü

Detektor: FID

Temperatur: 50-110°C

6.2.0. Präparative Trennungen:

6.2.1. Wilkens Aerograph A-90-P3

Säule: K 20 000; 3m Kupfersäule Ø 10mm, 20% Polyäthylenglykol auf Chromosorb P

Durchfluß: 90-150 ml/min

Trägergas: Wasserstoff

Detektor: WLD

Temperatur: 120-160°C

6.2.2. Säule: SE 30 Siliconöl: 3m Kupfersäule, Ø 10 mm

Durchfluß: 150 ml/min

Trägergas: Wasserstoff

Detektor: WLD

Temperatur: 170°C

6.2.3. Präparativer Gaschromatograph:

Eigenbau des Org.-Chem.Institutes der Universität Marburg

Säule K 20 000; 2m Stahlsäule Ø 25 mm; 15% Polyäthylenglykol auf Kieselgur

Eingangsdruck: 0,46 atü

Trägergas: Helium

Detektor: WLD

Temperatur: 80°C

6.3.0. Spektroskopische Messungen:

Infrarot-Spektren wurden mit einem Beckmann IR 8 aufgenommen.

Kernresonanzspektren wurden in CCl_4 als Lösungsmittel und Tetramethylsilan als Standard an einem Varian A 60 ausgeführt.

Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte an einem Atlas CH 4.

6.4.0. Analysen und Schmelzpunktsbestimmungen:

Die Elementaranalysen (C,H,N) wurden im Hause von Herrn Dr.Klamberg ausgeführt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Mikroheiztisch der Firma C.Reichert, Wien. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
Schmelzpunkte von leicht sublimierbaren Substanzen wurden im geschlossenen Röhrchen in einem Siliconölbad bestimmt.

7.0.0. Darstellung der Ausgangsverbindungen:

7.1.0. Norbornyl-Verbindungen:

7.1.1. Darstellung des Norcamphertosylhydrazons:[47)]

30 g = 0,167 Mol p-Toluolsulfonylhydrazin werden in 250 ml Methanol gelöst und mit 18 g = 0,167 Mol Norcampher (gelöst in 50 ml Methanol) eine Stunde am Rückfluß gekocht. Zur Katalyse verwendet man 1,5 ml mit HCl gesättigtes Methanol.

Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Tosylhydrazon abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 44,8 g = Fp: 203-205°C
0,155 Mol = 93% d.Th.

7.1.2. Darstellung der Norborneole:[48)]

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden zu einer Suspension von 3,o g = 0,o8 Mol $LiAlH_4$ in 75 ml abs. Äther 22 g = 0,2 Mol Norcampher, gelöst in 50 ml abs. Äther so zugetropft, daß der Äther mäßig siedet. Nach Beendigung der Zugabe wird noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht.
Überschüssiges $LiAlH_4$ wird vorsichtig mit Eiswasser zerstört. Der Aluminiumoxidniederschlag wird in 2n Schwefelsäure gelöst. Nach dem Abtrennen der ätherischen Phase äthert man die wässrige Phase noch dreimal mit je 20 ml Äther aus. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherauszüge mit $MgSO_4$ wird der Äther abdestilliert. Das rohe Alkoholgemisch wird durch Sublimation gereinigt.
Ausbeute: 21 g = 0,19 Mol = 94% d.Th.

Die Gaschromatographische Analyse nach 6.1.1. bei 110°C ergab 88% endo- und 12% exo Norborneol.

7.1.3. Darstellung des endo-Norborneol-p-Nitrobenzoates:[49)]

1,1 g = 0,o1 Mol des bei der Reduktion von Norcampher erhaltenen endo/exo Norborneol-Gemisches werden in 5 ml abs. Pyridin vorsichtig unter Eiskühlung mit 1,9 g = 0,o1 Mol p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Darauf gießt man die Reaktionslösung in Eiswasser und entfernt das Pyridin durch vorsichtiges Ansäuern mit eisgekühlter konzentrierter Salzsäure. Das ausgeschiedene p-Nitrobenzoat wird abgesaugt, mit Sodalösung entsäuert und anschließend zweimal aus verdünntem Athanol umkristallisiert.
Ausbeute: 2,7 g = 0.01 Mol Fp.: 68-69°C
≙ 100% d.Th.

7.2.0. Norpinyl-Verbindungen:

7.2.1. Darstellung von Norpinanol-(2)[12]

200 mg = 5 mMol $NaBH_4$ werden in 10 ml 0,2 n NaOH gelöst und mit 540 mg = 5 mMol Norpinanon, gelöst in 5 ml Methanol, versetzt.
Dann rührt man bei Zimmertemperatur noch 12 Stunden.
Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung in etwa 100 ml Wasser gegossen und fünfmal mit je 30 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über K_2CO_3 wird der Äther abdestilliert.
Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Sublimation bei 100°C unter Normaldruck.

Ausbeute: 450 mg = 4,1 mMol ≙ 82% d.Th. Fp.: 100-101°C (im geschlossenen Rohr)

7.2.2. Darstellung des Norpinanol-(2)p-Toluolsulfonsäureesters:

180 mg ≙ 1,64 mMol Norpinanol-(2) werden in 2 ml abs. Pyridin gelöst und bei -10°C portionsweise mit 350 mg ≙ 1.84 mMol p-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Anschließend rührt man noch zwei Stunden bei -10°C, läßt dann auftauen und rührt über Nacht bei Zimmertemperatur weiter.
Zur Isolierung des Tosylates gießt man die Reaktionslösung in eine Mischung aus 50 ml Eiswasser und 2 ml konz. HCl.
Das ölig anfallende Tosylat wird durch viermaliges Ausschütteln mit je 30 ml Äther aus der wässrigen Lösung extrahiert.
Die vereinigten Ätherauszüge werden mit verdünnter Salzsäure, anschließend mit verdünnter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet.
Nach dem Abziehen des Äthers verbleibt ein Öl, welches mehrmals aus Pentan bei -30°C umkristallisiert wurde.
Ausbeute: 290 mg ≙ 1,2 mMol ≙ 73% d.Th. Fp: 27-28°C
Wie der Vergleich mit einer authentischen Probe zeigte, handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt um den p-Toluolsulfonylester des endo-Norborneols-(2).[27] (Vergleich Schmp.und IR-Spektrum)

7.2.3. Darstellung des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates:[12)]

Die Darstellung erfolgte analog zu 7.1.3. Es wurden 170 mg ≙ 1,54 mMol Norpinanol-(2) in 1 ml Pyridin mit 280 mg ≙ 1,54 mMol p-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt.
Ausbeute: 300 mg ≙ 75% d.Th. Fp: 89-90°C (zweimal aus verd.Äthanol)

Analyse:	% C	% H	% N	$C_{14}H_{15}NO_4$
berechnet	64,36	5,79	5,36	MG: 261,27
gefunden:	64,24	5,77	5,46	

7.2.4. Darstellung des Norpinanontosylhydrazons:[12)]

Die bei der Darstellung des Norpinanon-(2) anfallende ätherische Lösung wurde zu einer Lösung von 5 g ≙ 0,027 Mol p-Toluolsulfonylhydrazin in 50 ml Eisessig hinzugefügt.

Nach kurzem Rühren fiel das Tosylhydrazon aus. Es wurde noch zwei Stunden gerührt und dann abgesaugt.
Das Tosylhydrazon wurde mit wenig Wasser gewaschen und zweimal aus 96%igem Äthanol umkristallisiert.
Ausbeute: 4,9 g ≙ 0,018 Mol. Damit ließ sich die Ausbeute bei der Darstellung des Norpinanon-(2) zu 15% berechnen.
Fp: gef.: 200-202°C Lit.:[12)] 200-202°C

7.2.5. Darstellung des Natriumsalzes des Norpinanon-(2)-tosylhydrazons:

Zu einer Suspension von 50 mg ≙ 0,5 mMol NaH (als 50%ige Mineralöl-Suspension) in 2 ml abs. Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 140 mg ≙ 0,5 mMol Norpinanon-(2)-tosylhydrazon in 5 ml Abs.Tetrahydrofuran langsam unter Rühren zugetropft. Die Wasserstoffentwicklung tritt augenblicklich ein und kann quantitativ mit einer Bürette gemessen werden.
Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird das Tetrahydrofuran abgezogen und der Rückstand im Ölvakuum scharf getrocknet.
Das Natriumsalz kann ohne weitere Reinigung belichtet werden.

7.3.0. 1-Methyl-norbornyl-Verbindungen:

7.3.1. Die Darstellung des 1-Methyl-norcamphers erfolgte nach I.A.Berson[50)]

7.3.2. Darstellung des 1-Methyl-norcampher-tosylhydrazons:[51)]

Zu einer Lösung von 1,9 g ≙ 0,01 Mol p-Toluolsulfonylhydrazin in 20 ml abs. Methanol werden 1,24 g ≙ 0,01 Mol 1-Methyl-norcampher gelöst in 5 ml abs. Methanol, hinzugefügt. Zur Katalyse dienen wenige Tropfen mit HCl gesättigtes Methanol. Nach einer halben Stunde Kochen am Rückfluß fällt das Tosylhydrazon aus. Es wird nach dem Erkalten abgesaugt und zweimal aus abs. Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,5 g ≙ 8,5 mMol ≙ 85% d.Th. gef.: Fp: 147-149°C Lit: 147-148°C

7.4.0. 1-Phenyl-norbornyl-Verbindungen:

7.4.1. Die Darstellung des 1-Phenyl-2-exo-norborneols erfolgte nach Kleinfelter und Schleyer.[52)]

7.4.2. Darstellung des 1-Phenyl-norcamphers:

Zu einer eisgekühlten Lösung von 10 g ≙ 0,036 Mol 1-Phenyl-2-exo-norborneol in 150 ml Aceton werden unter Rühren 35 ml einer Lösung von 22g CrO_3, 23 ml konz. H_2SO_4 und 67 ml H_2O innerhalb von vier Minuten zugetropft.

Nach weiteren zehn Minuten wird die Reaktionslösung auf 1,5 Liter Eiswasser gegossen, sorgfältig mit Kochsalz ausgesalzen und je dreimal mit 200 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit $NaHCO_3$-Lösung entsäuert und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das nach dem Abziehen des Äthers zurückbleibende Keton wurde ohne weitere Reinigung zur Darstellung des 1-Phenyl-norcampher-tosylhydrazons verwendet.

Ausbeute: 5,7 g ≙ 0,031 Mol ≙ 86% d.Th.

7.4.3. Darstellung des 1-Phenyl-norcampher-tosylhydrazons:

Zu einer Lösung von 4,6 mMol ≙ 830 mg p-Toluolsulfonylhydrazin in 15 ml abs. Methanol werden 4,5 mMol ≙ 830 mg des bei der Oxidation nach 7.4.2. erhaltenen Rohketons hinzugefügt und die Reaktion mit fünf Tropfen mit HCl gesättigtem Methanol katalysiert. Man rührt dann über Nacht. Das ausgeschiedene Tosylhydrazon wird abgesaugt und zweimal aus verdünntem Athanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,4 g ≙ 4 mMol ≙ 89% d.Th. Fp: 220-221°C

Analyse: $C_{20}H_{22}N_2O_2S$ MG: 354,39

	% C	% H	% N
berechnet:	67,78	6,26	7,91
gefunden:	67,9o	6,32	8,12

7.5.0. 1-Amino-norbornyl-Verbindungen:

7.5.1. Darstellung der endo-Norbornen-(5)-carbonsäure-(2):[53]

In einem Zweihalskolben, mit KPG-Rührer und Tropftrichter mit Druckausgleich, werden 187 g ≙ 2,55 Mol Acrylsäure vorgelegt und unter Eiskühlung 183 g = 2,68 Mol frisch destilliertes Cyclopentadien so zugetropft, daß die Reaktiontemperatur nicht über 50°C ansteigt.
Nach beendigtem Zutropfen rührt man noch drei Stunden bei Zimmertemperatur. Anschließend wird die Reaktionsmischung in 210g Na_2CO_3, gelöst in einem Liter Wasser, eingetragen und die wässrige Lösung dreimal mit je 200 ml Äther extrahiert.
Durch Ansäuern der Sodalösung wird die Säure wieder in Freiheit gesetzt und die wässrige Lösung wird nun fünfmal mit je 200 ml Äther ausgeschüttelt.
Nach dem Trocknen des Äthers über $MgSO_4$ wird der Äther abdestilliert und die zurückbleibende Säure im Vakuum fraktioniert.
Ausbeute: 234 g ≙ 1,48 Mol ≙ 58% d.Th.
gef.: Sdp_{14} = 132°C Lit: Sdp_{13} = 129-130°C

7.5.2. Darstellung der endo-Norbornan-carbonsäure-(2):

234 g ≙ 1,48 Mol endo-Norbornen-(5)-carbonsäure-(2) werden in 600 ml Essigester gelöst, mit 20 g Raney-Nickel versetzt und im Autoklaven unter 100 atü Wasserstoffatmosphäre im Verlauf von einer Stunde hydriert.
Anschließend zieht man den Essigester am Rotationsverdampfer ab und destilliert die Säure im Vakuum.
Ausbeute: 225 g ≙ 1,42 Mol ≙ 96% d.Th.
gef.: Sdp_{20} = 138-140°C Lit.: Sdp_{23} ≙ 141-142°C

7.5.3. Darstellung von 2-exo-Brom-norbornan-carbonsäure-(1):

Eine Mischung von 45 g ≙ 0,29 Mol Norbornan-2-endo-carbonsäure, 1 ml PCl_3 und 55 g ≙ 0,31 Mol Brom wird in einem Ölbad acht Stunden auf 75-80°C erhitzt. Darauf werden weitere 27,5 g Brom ≙ 0,15 Mol hinzugefügt und erneut vier Stunden erhitzt.

Die Reaktionsmischung, welche beim Abkühlen erstarrt, wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 25 g ≙ 0,011 Mol ≙ 39% d.Th.
Fp: 150°C Lit: 150-151°C

7.5.4. Darstellung von 2-exo-Brom-2-endo-Norbornan-carbonsäurechlorid:[54)]

Eine Lösung von 46 g ≙ 0,33 Mol 2-endo-Norbornan-carbonsäure-in 75 ml Thionylchlorid wird zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Dann werden tropfenweise 64 g ≙ 0,4 Mol Brom innerhalb von vier Stunden zugegeben und das Kochen für eine Stunde fortgesetzt.
Die Destillation des Reaktionsgemisches ergibt ein schwach gelbes Öl.

Ausbeute: 65 g ≙ 86% d.Th. Sdp_{13} = 112-117°C
≙ 0,028 Mol Lit: Sdp_9 = 103-109°C

7.5.5. Darstellung von 2-exo-Brom-2-endo-Norbornan-carbonsäure:

65 g ≙ 0,028 Mol 2-exo-Brom-2-endo-Norbornancarbonsäurechlorid werden in Dioxan eine Stunde mit der doppelt molaren Menge Wasser am Rückfluß gekocht. Danach zieht man das Dioxan am Rotationsverdampfer ab und kristallisiert den Rückstand aus Ligroin oder Toluol um.

Ausbeute: 50,5 g ≙ Lit.:[55)] Fp: 134°C
0,023 Mol ≙ 82% d.Th.
Das erhaltene Produkt schmolz jedoch schon bei 118-120°C. Es konnte auch durch weiteres Umkristallisieren nicht gereinigt werden. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um ein Gemisch aus 2-exo-Brom-Norbornan-carbonsäure-(1) und 2-exo-Brom-Norbornan-carbonsäure-(2).

7.5.6. Darstellung der Norketopinsäure:[56)]

a) Hydrolyse der 2-exo-Brom-2-endo-Norbornancarbonsäure oder der 2-exo-Brom-Norbornancarbonsäure-(1):

Beide Verbindungen ergeben unter den folgenden Bedingungen dieselben Ergebnisse.

90 g ≙ 0,41 Mol Bromsäure werden in 600 ml 4%iger NaOH sieben Stunden am Rückfluß gekocht. Dann säuert man die wässrige Lösung mit konz. H_2SO_4 an und äthert sie viermal mit je 200 ml Äther aus. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ zieht man den Äther ab und erhält ein zähes Öl, welches so weiter verarbeitet werden kann.
Ausbeute: 58 g ≙ 0,41 Mol ≙ 100% d.Th. Lit.: 97%

b) Oxidation des Hydrolysats:

58 g Öl ≙ 0,41 Mol aus 7.5.6. werden in 700 ml 2n H_2SO_4 gelöst und unter Rühren portionsweise mit 46 g ≙ 0,29 Mol $KMnO_4$ versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch zwanzig Minuten bei 70-80°C gehalten.

Sodann gibt man in die noch heiße Lösung in kleinen Portionen 45 g ≙ 0,43 Mol $NaHSO_3$. Unter Erwärmen auf etwa 70°C rührt man drei Stunden, um das entstandene SO_2 auszutreiben.
Die so behandelte Lösung wird nach dem Erkalten viermal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden anschließend zweimal mit je 150 ml einer 3%igen NaOH-Lösung ausgeschüttelt.
Aus der Ätherfraktion erhält man nach der Trocknung über $MgSO_4$ 6 g = 55 mMol Norcampher (13%).

Die basischen Extrakte werden am Rotationsverdampfer auf etwa 150 ml eingeengt und mit konz. HCl angesäuert.

Beim Abkühlen scheidet sich ein Öl aus, das nach einiger Zeit im Kühlschrank kristallisiert. Es handelt sich um 1-Carboxy-Nortricyclen.
Von der ausgeschiedenen Säure wird abgesaugt, die wässrige Lösung mit Kochsalz gesättigt und darauf mit 400 ml Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen und Abziehen des Äthers erhält man die Norketopinsäure als teilweise kristalline Masse. Sie wird aus Ligroin umkristallisiert.
Ausbeute: 27 g ≙ 0,o2 Mol ≙ 49% d.Th.

Lit.: 51-67% Fp.: 87-90°C Lit. 134°C

Der Literaturschmelzpunkt[56)] wurde trotz mehrmaligen Umkristallisierens nicht erreicht.
Die Säure konnte jedoch in diesem Rohzustand direkt dem Curtius-Abbau unterworfen werden.

7.5.7. Darstellung von Norcampher-1-isocyanat: analog 57)

Man löst 12,6 g ≙ 0,o8 Mol Norketopinsäure in 20 ml Aceton und tropft unter Eiskühlung und Rühren langsam 9,2 g ≙ 0,o9 Mol Triäthylamin in 80 ml Aceton hinzu. Danach rührt man noch 20 Minuten. Darauf werden 9,6 g ≙ 0,1 Mol Chlorameisensäuremethylester gelöst in 30 ml Aceton zugetropft und noch eine halbe Stunde bei 0°C gerührt. Nach dieser Zeit gibt man langsam eine Lösung von 9,4 g ≙ 0,14 Mol NaN_3 in 30 ml Wasser hinzu und rührt eine weitere Stunde. Schließlich gießt man die Reaktionslösung auf 400 ml Eiswasser und schüttelt viermal mit je 50 ml Toluol aus. Die vereinigten Toluolauszüge werden sehr gut über $MgSO_4$ getrocknet.

Zur Thermolyse des gebildeten Azids tropft man die Acetonhaltige Toluollösung langsam in einen auf 90°C erhitzten Kolben, der mit einer Destillationsapparatur versehen ist, um das Aceton abzudestillieren. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird das Toluol abgezogen. Es bleibt das flüssige Isocyanat zurück, welches ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

analog 58)

7.5.8. Darstellung von 1-Methoxycarbonylamino-Norcampher:

Das beim obigen Curtius-Abbau erhaltene Isocyanat wird mit 100ml abs. Methanol versetzt und 60 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dieser Zeit läßt sich im IR-Spektrum keine Isocyanat-Bande mehr feststellen.
Nach dem Abziehen des Methanols wird das zurückbleibende Öl destilliert. Das Urethan erstarrt während der Destillation. Das kristalline Produkt enthält jedoch noch ölige Anteile und deshalb wird es aus Petroläther (60-70°C) umkristallisiert.

Die Ausbeute beträgt (bezogen auf Norketopinsäure) 8g = 0,044 Mol = 55% d.Th.

Fp: 62-64°C

Analyse:	% C	% H	% N
berechnet:	59,oo	7,15	7,65
gefunden:	58,71	7,12	7,8o

7.5.9. Darstellung des 1-Methoxycarbonylamino-Norcampher-tosylhydrazons:

2,8 g ≙ 14 mMol p-Toluolsulfonylhydrazin werden in 15 ml abs. Methanol gelöst und mit 2,3 g = 13 mMol des Ketons versetzt. Zur Katalyse dienen einige Tropfen mit HCl gesättigtes Methanol. Man rührt bei Zimmertemperatur 12 Stunden. Während dieser Zeit fällt das Tosylhydrazon aus. Es wird abgesaugt und aus verdünntem Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,5 g ≙ 12 mMol ≙ 93% d.Th. Fp: 174-176°C

Analyse: $C_{16}H_{21}N_3O_4S$ MG: 351-35

	% C	% H	% N
berechnet:	54,69	6,o2	11,96
gefunden:	54,55	6,1o	12,26

7.5.10. Darstellung des 1-Amino-norcampher-hydrochlorids:

Das bei dem Curtius-Abbau von 8,5 g ≙ 0,055 Mol Norketopinsäure erhaltene Isocyanat wird mit 100 ml 2n Salzsäure 60 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.
Danach zieht man die verdünnte Salzsäure am Rotationsverdampfer ab und trocknet den Rückstand über P_2O_5 und NaOH im Vakuumexsikkator. Schließlich wird der Rückstand dreimal aus Methanol/Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 2,7 g ≙ 0,017 Mol ≙ 30% d.Th.

Analyse:	$C_7H_{12}NOCl$		MG: 161,64
	% C	% H	% N
berechnet:	51,99	7,48	8,67
gefunden:	51,65	7,58	8,42

7.5.11. Darstellung des 1-Amino-norcampher-tosylhydrazons:

Man löst 620 mg ≙ 3,3 mMol p-Toluolsulfonylhydrazin in 10 ml abs. Methanol und fügt 540 mg ≙ 3,3 mMol 1-Amino-norcampherhydrochlorid hinzu. Unter Katalyse von einigen Tropfen mit HCl gesättigtem Methanol wird 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wird das Methanol am Rotationsverdampfer in der Kälte vorsichtig abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Wasser aufgenommen. Nun fügt man tropfenweise 2n NaOH bis zur starken Trübung hinzu. Durch Versetzen mit 3-4 ml Äther und kräftiges Anreiben beginnt das Tosylhydrazon auszukristallisieren. Die Hauptmenge scheidet sich innerhalb weniger Minuten aus, doch kann durch stehenlassen über mehrere Tage noch eine weitere, weniger reine Portion erhalten werden.

Ausbeute: 710 mg ≙ 2,4 mMol ≙ 74% d.Th. Fp: 152-154°C

Analyse:	$C_{14}H_{19}N_3O_2S$		MG: 293,32
	% C	% H	% N
berechnet:	57,32	6,53	14,33
gefunden:	57,17	6,50	13,86

7.6.0. Darstellung des 1-Carboxy-norcampher-tosylhydrazons:

1,86 g = 10 mMol p-Toluolsulfonylhydrazin werden in einer Mischung von 10 ml 2n H_2SO_4 und 20 ml Wasser gelöst und mit 1,5g = 10 mMol Norketopinsäure versetzt. Man rührt die Lösung 12 Stunden, wobei sich das Tosylhydrazon ausscheidet. Es wird abgesaugt und aus verdünntem Athanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,5 g = 7,8 mMol = 78% d.Th. Fp: 188-190°C

Analyse: $C_{15}H_{18}N_2O_4S$ MG: 322,31

	% C	% H	% N
berechnet:	55,89	5,63	8,69
gefunden:	56,05	5,73	8,78

7.7.0. Darstellung des 6-endo-Carboxy-norcampher-tosylhydrazons:

Die Darstellung des 6-endo-Carboxy-norcamphers erfolgte nach S.J.Cristol[21].
Die Darstellung des Tosylhydrazons erfolgte analog zu 7.6.o. Es wurden 3,7 g ≙ 0,o2 Mol p-Toluolsulfonylhydrazin mit 3 g ≙ 0,o2 Mol 6-Carboxy-norcampher umgesetzt.

Ausbeute: 5,2 g ≙ 16 mMol = 80% d.Th. Fp: 120-123°C

Analyse: Die Substanz kristallisiert mit einem Mol Wasser

$C_{15}H_{2o}N_2O_5S$ MG: 340,32

	% C	% H	% N
berechnet:	52,94	5,92	8,23
gefunden:	52,87	5,93	8,59

Das Wasser ließ sich durch dreitägiges Trocknen im Vakuum über P_2O_5 bei 80°C entfernen.

Analyse: $C_{15}H_{18}N_2O_4S$ MG: 322,31

	% C	% H	% N
berechnet:	55,89	5,63	8,69
gefunden:	55,72	5,65	8,93

7.8.0. 5-Norbornenyl-Verbindungen:

7.8.1. Darstellung der 5-Norbornenyl-acetate-(2):

205 g ≙ 3,1 Mol frisch dargestelltes Cyclopentadien werden im Autoklaven mit 31o g ≙ 3,65 Mol Vinylacetat 10 Stunden lang auf 185-190°C erhitzt.
Bei der Destillation des öligen Reaktionsproduktes erhält man zunächst unverändertes Vinylacetat zurück. Nach der Abtrennung dieses Vorlaufes setzt man die Destillation im Vakuum fort.
Ausbeute: 2o5 g ≙ 1,35 Mol ≙ 44% d.Th. ≙ 93% d.Lit.

	Sdp:	
Lit:	73-77°C/14torr	n_D^{25}=1,4668 (20°)
gef.:	73-78°C/14torr	n_D^{20} = 1,4685

Die gaschromatographische Analyse nach 6.1.1. ergab 22% exo- und 78% endo-Acetat.

7.8.2. Darstellung der 5-Norbornen-ole-(2):[59]

Man versetzt 100 g ≙ 0,66 Mol Norbornenylacetat mit 1 l 25%iger KOH und kocht 7 Stunden am Rückfluß.
Nach dem Erkalten verdünnt man die Reaktionslösung mit Wasser und schüttelt fünfmal mit je 200 ml Äther aus. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit $NaSO_4$ wird der Äther abgezogen. Es hinterbleibt eine farblose, campherartige Masse. Die Reinigung der Alkohole erfolgt durch Sublimation bei 80-100°C bei Normaldruck.

Ausbeute: 66 g ≙ 0,6 Mol ≙ 91% d.Th.
Lit: Fp: 1o8-1o9°C gef.: 1o6-1o8°C

Die gaschromatographische Analyse nach 6.1.1. ergab 72% endo- und 28% exo-Norbornenol.

7.8.3. Darstellung des 5-Norbornen-on-(2):[60]

Die Destillation einer Mischung des Aluminium-Derivates des Norbornenols (hergestellt aus 33 g = 0,3 Mol Norbornenol und 20,4 = 0,1 Mol Aluminiumisopropylat) mit 54,6 g = 0,3 Mol Benzophenon ergibt rohes Norbornenon.
Die gaschromatographische Analyse nach 6.1.1. bei 80°C ergab 82% Norbornenon. Der Rest bestand aus unumgesetzten Alkoholen.
Durch nochmalige Destillation konnte der Ketonanteil auf 90% erhöht werden.
Ausbeute: 27 g ≙ 0,19 Mol ≙ 64% d.Th.

7.8.4. Darstellung des 5-Norbornen-on-(2)-tosylhydrazons:

4,5 g ≙ 0,o27 Mol p-Toluolsulfonylhydrazin werden in 15 ml abs. Pyridin gelöst und mit 2,5 g ≙ 0,o23 Mol Norbornenon versetzt. Die schwach gelbe Lösung läßt man über Nacht stehen.
Zur Isolierung des Tosylhydrazons gießt man die Reaktionslösung in Eiswasser, wobei sich das Tosylhydrazon als gelbes Öl abscheidet. Nun läßt man noch eine Stunde in der Kälte stehen. Durch Anreiben wird das Öl schließlich zur Kristallisation gebracht.
Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus 96%-igem Äthanol umkristallisiert.
Ausbeute: 5 g ≙ 0,o18 Mol ≙ 87% d.Th. Fp: 189-190°C

Analyse: $C_{14}H_{16}N_2O_2S$ MG: 276,36

	% C	% H	% N
berechnet:	6o,62	5,82	1o,1o
gefunden:	6o,66	5,85	1o,33

7.9.0. Ausführung der Photolysen:[15]

Die photolytische Zersetzung der Tosylhydrazone erfolgte mit einer gekühlten Quarzlampe Q 81 (350 Watt Quarzlampengesellschaft Hanau).
Dabei wurde ein 5 cm hohes und 20 ml fassendes Quarzringgefäß, welches die zu belichtende Lösung enthielt, über die Lampe geschoben.
Lampe und Belichtungsgefäß wurden in Thermostaten auf 18-20°C gekühlt.
Nach dem Auffangen der berechneten Menge Stickstoff wurde die Belichtung beendet. Dies war im allgemeinen in zwei Stunden der Fall.
Bei der Aufarbeitung der Belichtungslösung wurde folgendermaßen verfahren:
Die Belichtungslösung wurde mit 100 ml Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und je nach Art der entstehenden Produkte mit 3 ml Pentan oder mit 10 ml Äther ausgeschüttelt.
Abweichungen von der hier gegebenen Arbeitsweise werden bei den einzelnen Photolysen gesondert aufgeführt.

7.9.1. Photolyse des Norcamphertosylhydrazons in DMA/Wasser /NaOH:

Es wurden 280 mg ≙ 1 mMol Tosylhydrazon in einer Lösung von 70 mg ≙ 3 mMol Natrium in einem Gemisch von 6 ml Dimethoxyäthan und 4 ml Wasser belichtet.
Es wurde mit 10 ml Äther extrahiert, die dann auf etwa 1 ml eingeengt wurden.

7.9.2. Photolyse des Norcamphertosylhydrazons in Äthanol/Äthylat:

Es wurden 420 mg ≙ 1,5 mMol Tosylhydrazon in einer Lösung von 70 mg ≙ 3 mMol Natrium in 10 ml abs. Äthanol belichtet.
Es wurde mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt.

7.9.3. Photolyse des Norpinanontosylhydrazons in Diglyme:

Das unter 7.2.5. dargestellte Natriumsalz des Norpinanontosylhydrazons wurde in 10 ml abs. Diglyme gelöst und belichtet. Zur Aufarbeitung wurde mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt.

7.9.4. Photolyse des Norpinanontosylhydrazons in DMA/Wasser/NaOH:

Es wurden Belichtungen mit zunehmender Basenkonzentration ausgeführt:

Ansatz:	I	II	III	IV
mMol TSH	1.o	1.o	1.o	1.o
mMol Na	1.9	2.87	7.36	10.o1

Die jeweils angegebenen Mengen wurden in einem Gemisch aus 4 ml Dimethoxyäthan und 6 ml Wasser belichtet.
Extrahiert wurde mit 10 ml Äther, der dann auf 1 ml eingeengt wurde.

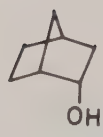
7.9.5. Präparative Photolyse des Norpinanontosylhydrazons in DMA/D_2O/NaOD:

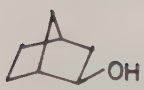
Es wurden 1,7 g ≙ 6,1 mMol Tosylhydrazon in einer Lösung von 330 mg ≙ 14 mMol Natrium in einer Mischung aus 30 ml DMA und 40 ml D_2O belichtet.

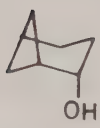
Zur Aufarbeitung wurde mit 300 ml Wasser verdünnt und sechsmal mit je 20 ml Äther extrahiert.
Um -OD wieder gegen -OH auszutauschen, wurde die ätherische Phase fünfmal mit 2 ml Wasser geschüttelt.
Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Äther abgezogen und das Alkoholgemisch durch zweimalige Sublimation gereinigt.

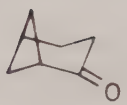
Ausbeute: 250 mg ≙ 2,3mMol ≙ 38%

Das gereinigte Alkoholgemisch wurde gaschromatographisch nach 6.2.1. bei 110°C analysiert, dabei ergab sich folgende Zusammensetzung:









39,2% 54% 2,2% 4,6%

Der Deuterierungsgrad des Alkoholgemisches wurde massenspektrometrisch zu 89,3°/o bestimmt.

7.9.6. Photolyse des Norpinanontosylhydrazons in Äthanol/Athylat:

280 mg ≙ 1 mMol Tosylhydrazon wurden in einer Lösung von 56 mg ≙ 2,4 mMol Natrium in 10 ml Äthanol belichtet. Anschließend wurde mit 10 ml Äther extrahiert, die auf 1 ml eingeengt wurden.

7.9.7. Hydrierung der Photolyseprodukte des Norpinanontosylhydrazons:

Ein Ansatz entsprechend 7.9.6. wurde mit PtO_2 versetzt und bei Zimmertemperatur unter einer Atmosphäre Wasserstoff hydriert.

7.9.8. Photolyse des Norpinanontosylhydrazons in Trifluoräthanol/Trifluoräthylat:

126 mg ≙ 0,45 mMol Tosylhydrazon wurden in einer Lösung aus 66 mg ≙ 2,88 mMol Natrium in 10 ml Trifluoräthanol belichtet und anschließend mit 10 ml Äther ausgeschüttelt.
Auch hier wurde die ätherische Lösung auf 1 ml eingeengt.

7.9.9. Photolyse des 1-Methyl-norcamphertosylhydrazons in DMÄ/Wasser/NaOH:

Es wurden Photolysen mit steigender Basenkonzentration ausgeführt.

Ansatz:	I	II	III
mMol TSH	1,07	1,2	1,67
mMol Na	2,17	6,1	9,5

Zur Bestimmung der Gesamtausbeute wurden bei II 48 mg ≙ 2,2-Dimethyl-cyclohexanon eingewogen.

Die angegebenen Mengen wurden jeweils in einer Mischung aus 6 ml DMÄ und 4 ml Wasser gelöst.

7.9.10. Photolyse des 1-Phenyl-norcampher-tosylhydrazons in DMÄ/Wasser/NaOH:

150 mg ≙ 0,42 mMol Tosylhydrazon wurden in einer Lösung von 30 mg ≙ 1,3 mMol Natrium in einer Mischung aus 6 ml DMÄ und 4 ml Wasser belichtet.
10 ml Äther wurden zum Ausschütteln benutzt und anschließend auf 1 ml eingeengt.

7.9.11. Photolyse des 1-Methoxycarbonylamino-norcampher-tosylhydrazons in NaOH:

Die unten angegebenen Mengen wurden in 10 ml NaOH von folgenden Konzentrationen gelöst:

Ansatz:	I	II	III	IV	V
mMol TSH	0,42	0,50	0,49	0,50	0,44
NaOH (n)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Standard	-	73 mg	42 mg	110 mg	-

Zur Bestimmung der Gesamtausbeute wurden bei II, III und IV die angegebenen Mengen Nortricyclanon als Standard eingewogen. Es wurde mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt.

7.9.12. Photolyse des 1-Amino-norcampher-tosylhydrazons in NaOH:

Die angegebenen Mengen Tosylhydrazon wurden in 3 ml NaOH der angegebenen Konzentration belichtet.

Ansatz:	I	II	III	IV
mMol TsH	0,21	0,21	0,21	0,21
NaOH (n)	0,05	0,1	0,5	1,0
Standard	35 mg	14 mg	30 mg	40 mg

Zur Bestimmung der Gesamtausbeute wurde Nortricyclanon in den beschriebenen Mengen verwendet.
Die Belichtungslösung wurde nicht mit Wasser verdünnt, sondern nach leichtem Ansäuern mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt.

7.9.13. Photolyse des 1-Carboxy-norcampher-tosylhydrazons in 0,5 n NaOH:

Es wurden 150 mg ≙ 0,46 mMol Tosylhydrazon in 10 ml 0,5 n NaOH belichtet. Die Lösung wurde direkt mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt. Im Pentan waren gaschromatographisch keine leichtflüchtigen Produkte nachweisbar.

7.9.14. Photolyse des Norbornenon-tosylhydrazons in Methanol/Methylat:

Es wurden Belichtungen mit steigender Methylat-Konzentration ausgeführt.

Ansatz:	I	II	III	IV	V
mMol TSH	1,50	1,50	1,50	1,53	1,50
mMol Na	3	5	7	9	11
mMol Stand.	1,12	1,08	0,98	0,93	1,11

Zur Bestimmung der Gesamtausbeute der Reaktion wurden die angegebenen Mengen exo-Norbornyl-methyläther eingewogen.
Die aufgeführten Mengen Tosylhydrazon und Natrium wurden jeweils in 10 ml Methanol belichtet.
Ausgeschüttelt wurde mit 3 ml Pentan.

7.9.15. Photolyse des Norbornenon-tosylhydrazons in DMA/Wasser/NaOH:

300 mg ≙ 1,2 mMol Tosylhydrazon werden in einer Lösung von 100 mg ≙ 4,5 mMol Natrium in einem Gemisch aus 4 ml DMA und 6 ml Wasser belichtet.
Ausgeschüttelt wurde mit 10 ml Äther, die anschließend auf 1 ml eingeengt wurden.

7.9.16. Hydrierung von 7.9.14.:

Der bei der Belichtung erhaltene Pentanauszug wurde bei 0°C mit PtO_2 unter Wasserstoffatmosphäre hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Pentanlösung gaschromatographisch untersucht.

7.10.0. Ausführung der Thermolysen nach Bamford-Stevens:[16-21)]

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Destillationsapparatur und Tropftrichter erhitzt man einen 10-20-fachen Überschuß Natriummethylat (bezogen auf Tosylhydrazon) in Diglyme (5-10 ml) auf 160-180°C. Das Tosylhydrazon wird in 10-20ml Diglyme gelöst bzw. suspendiert und langsam in die heiße Methylatlösung getropft. Dabei tritt augenblicklich Stickstoffentwicklung ein, die quantitativ verfolgt werden kann.

Während der Reaktion destillieren die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte mit dem entstehenden Methanol in eine eisgekühlte Vorlage. Die schwer flüchtigen Produkte verbleiben im Diglyme.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte vereinigt man beide Lösungen wieder, verdünnt auf das fünffache Volumen mit Wasser und schüttelt mit 5 ml Pentan aus.

7.10.1. Thermolyse des Norpinanon-tosylhydrazons in Diglyme:

Es wurden 250 mg ≙ 0,9 mMol Tosylhydrazon mit 1 g ≙ 18 mMol Natriummethylat in 20 ml Diglyme nach 7.10.0. thermolysiert.

7.11.0. Solvolysen:

7.11.1. Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Toluolsulfonsäureesters in wässrigem Aceton:

150 mg ≙ 0,62 mMol Tosylat wurden in 5 ml 75%igem wässrigem Aceton unter Zusatz von 200 mg Calciumcarbonat 6 Stunden am Rückfluß gekocht.
Die Reaktionslösung wurde auf 100 ml mit Wasser verdünnt und mit 10 ml Äther ausgeschüttelt, der anschließend auf 1 ml eingeengt wurde.

Die gaschromatographische Analyse nach 6.1.2. bei 110°C ergab nur exo-Norborneol, wodurch bestätigt wird, daß sich das Norpinyltosylat bereits bei der Darstellung unter "internal return" in das endo-Norbornyltosylat umlagert, welches ausschließlich zum exo-Norborneol solvolysiert wird.

7.11.2. Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates in wässrigem Aceton:

220 mg ≙ 0,85 mMol Norpinyl-p-Nitrobenzoat wurden in 10 ml 75%igem wässrigen Aceton 30 Stunden unter Zusatz von 200 mg $CaCO_3$ am Rückfluß gekocht.
Aufarbeitung wie 7.11.1. In der Ätherlösung waren keine Reaktionsprodukte nachweisbar.

7.11.3. Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoates im Bombenrohr: analog 24)

120 mg ≙ 0,46 mMol Norpinyl-p-Nitrobenzoat werden in 10 ml 66,7%igem wässrigem Aceton gelöst und im Bombenrohr 240 Stunden bei 120°C gehalten.
Das Aceton wird am Rotationsverdampfer in der Kälte abgezogen und die wässrige Lösung dreimal mit je 10 ml Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Benzols mit Na_2SO_4 wird die Lösung auf etwa 2-3 ml eingeengt.

Zur Trennung der entstandenen Alkohole von unumgesetztem p-Nitrobenzoat wird über Al_2O_3 (sauer Akt.St.I) chromatographiert, wobei das p-Nitrobenzoat durch Eluieren mit Benzol erhalten wird, während die Alkohole am Al_2O_3 festgehalten werden.
Man erhält sie durch Nachwaschen mit Methanol.

Auf diese Weise wurden 80 mg $\hat{=}$ 0,32 mMol p-Nitrobenzoat zurückerhalten. Damit ergibt sich ein Umsatz bei der Solvolyse von 30%.

Da das zurückerhaltene p-Nitrobenzoat einen vom Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoat verschiedenen Schmelzpunkt aufwies, wurde die Bildung von umgelagerten p-Nitrobenzoaten vermutet.

Bei der Dünnschicht Chromatographie des bei der Solvolyse zurückerhaltenen p-Nitrobenzoates konnte keine Trennung erhalten werden. Deshalb wurde das p-Nitrobenzoat mit $LiAlH_4$ reduziert und das erhaltene Alkoholgemisch gaschromatographisch untersucht.

7.11.4. Solvolyse des endo-Norbornyl-(2)-p-Nitrobenzoats im Bombenrohr:

Da bei der Solvolyse des Norpinyl-(2)-p-Nitrobenzoats 36,5% endo-Norbornyl-p-Nitrobenzoat durch "internal return" entstehen, war es wichtig die Solvolyse desselben unter genau denselben Bedingungen wie 7.11.3. auszuführen.

Ansatz:	I	II
mMol p-Nitrobenzoat	0,27	0,21
Standard:	18 mg	37 mg
Umsatz:	1,4%	0,5%

Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die exo/endo-Norbornenole verwendet.

7.12.0. Decarboxylierende Desaminierungen:

7.12.1. Decarboxylierende Desaminierung des 1-Carboxy-norcampher-tosylhydrazons:

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Destillationsapparatur und Tropftrichter werden 300 mg ≙ 13 mMol Natrium gelöst in 20 ml abs. Äthylenglykol auf 180-200°C erhitzt. Das Tosylhydrazon (600 mg ≙ 1,9 mMol) wird im Äthylenglykol gelöst und langsam zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man 3-5 ml Äthylenglykol über, die mit Wasser verdünnt und dann mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt werden.

In der Pentanlösung waren gaschromatographisch nur Spuren von Norbornen nachweisbar.

7.12.2. Decarboxylierende Desaminierung des 6-Carboxy-norcampher-tosylhydrazons:

Es wurde analog zu 7.12.1. gearbeitet.

Ansatz:	I	II
mMol TSH	2,4	1,75
mMol Na	28	20
Standard	50 mg	66 mg
Gesamtausbeute:	25%	15%

Zur Bestimmung der Gesamtausbeute wurde Norbornen als Standard verwendet, nachdem überprüft worden war, daß Norbornen kein Reaktionsprodukt ist.

8.0.0. Vergleichssubstanzen:

8.1.0. Norbornyl-Verbindungen:

8.1.1. Nortricyclen:

Zur Identifizierung des Nortricyclens wurde 1 g ≙ 3,5 mMol Norcamphertosylhydrazon mit 3 g = 55 mMol Natriummethylat in 30 ml Diglyme nach 7.10.0. thermolysiert. Dabei entstehen über 99% Nortricyclen neben einer Spur Norbornen.

8.1.2. exo-Norbornyläthyläther:[15)]

Zu einer Suspension von 4 g ≙ 0,1 Mol $NaNH_2$ in 30 ml abs. Benzol wird eine Lösung von 11 g ≙ 0,1 Mol exo-Norborneol gelöst in 30 ml abs. Benzol langsam zugetropft und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach zieht man das Benzol am Rotationsverdampfer ab und versetzt das Natriumsalz mit 25 g ≙ 0,16 Mol Äthyljodid. Anschließend kocht man weitere 4 Stunden. Das entstandene Natriumjodid wird durch Zugabe von Wasser aufgelöst und die wässrige Phase viermal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abziehen des Äthers wird der exo-Norbornyläthyläther im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 8 g ≙ 0,057 Mol = 57% d.Th. Sdp_{20} = 70°C

Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch nach 6.2.1. bei 140°C abgetrennt, da noch geringe Mengen Alkohol vorhanden waren.

Analyse: $C_9H_{16}O$ MG: 140,22

	% C	% H
berechnet:	77,09	11,50
gefunden:	77,24	11,57

8.1.3. endo-Norbornyläthyläther:

Die Darstellung erfolgte analog zu 8.1.2. Es wurde das Alkoholgemisch, welches bei der Reduktion des Norcamphers erhalten worden war, veräthert.

Es wurden eingesetzt: 4 g ≙ 0,1 Mol $NaNH_2$ in 30 ml abs. Benzol; 11 g ≙ 0,1 Mol Alkoholgemisch; 25 g ≙ 0,16 Mol Äthyljodid.

Ausbeute: 9 g ≙ 0,064 Mol = 64% d.Th. Sdp_{20} = 67-70°C

Auch hier wurde zur Analyse eine Probe gaschromatographisch nach 6.2.1. bei 140°C abgetrennt.

Analyse: $C_9H_{16}O$ MG: 140,22

	% C	% H
berechnet:	77,09	11,50
gefunden:	77,44	11,46

8.1.4. Darstellung des endo-Norborneol-(2)-p-Toluolsulfonsäureesters:[27)]

Die Darstellung erfolgte analog zu 7.2.2. Eingesetzt wurden 550 mg ≙ 5 mMol endo-Norborneol in 5 ml Abs.Pyridin und 1,0 g ≙ 6 mMol p-Toluolsulfonylhydrazin. Es wurde aus Pentan bei -30°C umkristallisiert.

Ausbeute: 650 mg = 2,7 mMol ≙ 54% Fp: Lit: 27-28°C
gef.: 27-28°C

Das IR-Spektrum war identisch mit dem unter 7.2.2. erhaltenen Produkt.

8.1.5. Norbornyl-trifluoräthyläther:

Es wurde versucht die Trifluoräthyläther nach 8.1.2. mit 2,2,2-Trifluorjodäthan darzustellen. Dies gelang jedoch nicht.
Zur Identifizierung des 2-exo-Norbornyl-trifluoräthyläthers wurde das Norcamphertosylhydrazon analog zu 7.9.8. in

Trifluoräthanol/Trifluoräthylat belichtet.

Es wurden eingesetzt: 280 mg ≙ 1 mMol Norcamphertosylhydrazon und 40 mg ≙ 1,7 mMol Natrium gelöst in 10 ml Trifluoräthanol. Als Hauptprodukt entsteht der Trifluoräthyläther.

8.2.1. 7-anti-Norbornenol:

Die Darstellung des 7-anti-Norbornenol erfolgte nach P.Story.[61)]

8.2.2. 7-anti-Norbornenyl-p-Toluolsulfonsäureester:[62)]

Die Darstellung des Tosylats erfolgt in der unter 7.2.2. angegebenen Weise. Es wurden umgesetzt: 550 mg ≙ 5 mMol 7-anti-Norbornenol in 3 ml abs. Pyridin mit 1,o g = 6 mMol p-Toluolsulfonsäurechlorid.
Es wurde bei -30°C aus Pentan umkristallisiert.
Ausbeute: 700 mg ≙ 2,7 mMol ≙ 54% d.Th.
Fp: Lit: 60,5-60,9°C gef.: 57-58°C

8.2.3. Tricyclo [3.2.o.o.$^{2.7}$]-heptan:[62)]

a) Solvolysiert man 7-anti-Norbornenyltosylat in 65%igem Diglyme unter Zusatz von $NaBH_4$, so erhält man 93% Kohlenwasserstoffe und 7% 7-anti-Norbornenol.
Der Kohlenwasserstoffanteil setzt sich aus Norbornen und Tricyclo [3.2.o.o.$^{2.7}$]-heptan im Verhältnis 4:1 zusammen.
Es wurden eingesetzt: 260 mg ≙ 1 mMol 7-anti-Norbornenyltosylat in 10 ml 65%igem Diglyme unter Zusatz von 750 mg ≙ 20 mMol $NaBH_4$. Es wurde zwei Stunden bei 50°C gehalten, mit Wasser verdünnt und mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt.

b) Es wurde versucht das Tricyclo [3.2.o.o.$^{2.7}$]-heptan durch Einschiebung des 7-Carbena-Norbornans darzustellen. Dazu wurde der 7-anti-Norbornenol mit Aluminium-ter-Butylat zum 5-Norbornen-on(7) oxidiert. Die Hydrierung mit Palladium

auf Kohle und Umsetzung mit p-Toluolsulfonylhydrazin ergab das Norbornan-on-(7)-tosylhydrazon.
Fp: 146°C
Dessen Thermolyse nach 7.10.0. ergab jedoch nur sehr wenig Tricyclo[3.2.0.0.$^{2.7}$]-heptan. Die Hauptprodukte wurden nicht weiter untersucht.

8.3.0. Norpinyl-Verbindungen:

8.3.1. Norpinyl-(2)-methyläther:

Die Darstellung erfolgte analog zu 8.1.2. Eingesetzt wurden 200 mg ≙ 2 mMol Norpinanol-(2) in 5 ml abs.Benzol, 100 mg ≙ 2,5 mMol $NaNH_2$ in 5 ml abs.Benzol und 5 g ≙ 35 mMol Methyljodid.

Am präparativen Gaschromatographen konnten nach 6.2.1. bei 130°C 70 mg ≙ 0,6 mMol Norpinyl-(2)-methyläther abgetrennt werden.
Ausbeute: 30% d.Th.

Analyse: $C_8H_{14}O$ MG: 126,19

	% C	% H
berechnet:	76,14	11,18
gefunden:	74,41	11,13

Die schlechte Analyse erklärt sich durch die große Flüchtigkeit des Äthers.

8.3.2. Norpinyl-(2)-äthyläther:

Die Darstellung erfolgte analog zu 8.1.2. Es wurden 450 mg ≙ 4 mMol Norpinanol-(2), 200 mg ≙ 5 mMol $NaNH_2$ in 10 ml abs.Benzol und 10 g = 66 mMol Äthyljodid eingesetzt.

Am Präparativen Gaschromatographen konnten nach 6.2.2. bei 170°C 250 mg ≙ 1,8 mMol ≙ 54% d.Th. abgetrennt werden.

Analyse: $C_9H_{16}O$ MG: 140,22

	% C	% H
berechnet:	77,09	11,50
gefunden:	77,10	11,16

8.3.3. 2-Methyl-norpinanol-(2):

Zu einem Grignard aus 2 g ≙ 82 mMol Mg und Methylbromid in 100 ml abs. Et_2O tropft man die bei der Darstellung des Norpinanon-(2) anfallende ätherische Lösung (sie enthält etwa 2-3 g Norpinanon). Man läßt dann noch über Nacht rühren. Zur Aufarbeitung wird mit Eiswasser hydrolysiert. Der Magnesiumhydroxidniederschlag wird vorsichtig mit NH_4Cl gelöst und die wässrige Phase viermal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers mit Na_2SO_4 wird dieser am Rotationsverdampfer in der Kälte bis auf etwa 5 ml abgezogen.
Aus dieser Lösung konnten am präparativen Gaschromatographen nach 6.2.1. bei 160°C 730 mg = 5,8 mMol abgetrennt werden, welche durch Sublimation gereinigt wurden, um von eventuellem Säulenmaterial abzutrennen.

Analyse: Die Substanz sublimiert bereits bei Zimmertemperatur so stark, daß eine genaue Einwaage nicht zu verwirklichen war.

$C_8H_{14}O$ MG: 126,19

	% C	% H
berechnet:	76,14	11,18
gefunden:	69,72	10,25

Bildet man das Verhältnis C:H so ergibt sich folgendes Bild:
C:H ber. 6,81 gef. 6,80

8.3.4. 2-Phenyl-norpinanol-(2):

Die Darstellung erfolgte analog zu 8.3.3. Es wurden eingesetzt: 1,2 g ≙ 50 mMol Mg, 8 g ≙ 51 mMol Brombenzol in 20 ml abs.Äther, sowie die bei der Norpinanon-Darstellung erhaltene ätherische Lösung (2-3 g Norpinanon).

Das analytische Gaschromatogramm nach 6.1.2. bei 160°C zeigte außer dem vermuteten Alkohol Peaks im Kohlenwasserstoffbereich sowie einen weiteren Peak mit erheblich längerer Retentionszeit als das 2-Phenyl-norpinanol-(2).

Alle Versuche, den Alkohol sowohl gaschromatographisch nach 6.2.2. bei 220°C als auch säulenchromatographisch abzutrennen, mißlangen.

8.4.0. Methyl-norbornyl-Verbindungen:

8.4.1. 2-Methylen-norbornan:[63]

a) Darstellung des Triphenyl-phosphin-methylen:[64]

120 mMol Butyllithium in 200 ml abs.Äther werden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit 120 mMol = 42,8 g Triphenylmethylphosphoniumbromid drei Stunden gerührt.

b) Umsetzung mit Norcampher:

Zu der unter a) erhaltenen Lösung von 120 mMol Triphenylphosphin-methylen tropft man unter gutem Rühren 120 mMol = 13,2 g Norcampher gelöst in 30 ml abs. Äther und rührt die Mischung über Nacht. Dann saugt man vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid ab, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, trocknet mit $MgSO_4$ und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wurde über eine Drehbandkolonne fraktioniert.

Ausbeute: 4 g = 0,037 Mol = 31% d.Th. Sdp: 122-123°C
Lit: 123°C

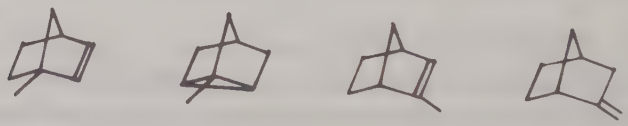
8.4.2. 1-Methyl-nortricyclen und 1-Methyl-norbornen:

Zur Darstellung beider Verbindungen wurden 250 mg = 0,9 mMol 1-Methyl-norcamphertosylhydrazon mit 1 g = 18 mMol Natriummethylat in 20 ml abs.Diglyme unter den in 7.10.0. angegebenen Bedingungen thermolysiert.

Die gaschromatographische Analyse ergab nach 6.1.4. bei 50°C 3,9% 1-Methyl-norbornen und 96,1% 1-Methylnortricyclen.

8.4.3. 2-Methyl-norbornen-(2):

Kocht man 120 mg = 1 mMol 2-exo-Methyl-2-endo-Norborneol gelöst in 1 ml Toluol mit einem Tropfen konz. H_3PO_4 eine Stunde am Rückfluß, so zeigt die gaschromatographische Analyse nach 6.1.4. bei 50°C vier Kohlenwasserstoffe bzw. Olefine.



Lit: keine genauen Angaben 59-72%

Durch Vergleich mit der Thermolyse des 1-Methyl-norcamphertosylhydrazons in Diglyme konnte das 2-Methylnorbornen zugeordnet werden.

8.4.4. 1-Methyl-exo- und 1-Methyl-endo-Norborneol:

Die Darstellung erfolgte analog zu 7.1.2. Es wurden 1,24 g = 10 mMol 1-Methylnorcampher in 20 ml abs.Äther, sowie 500 mg = 13 mMol $LiAlH_4$ in 30 ml abs.Äther eingesetzt.

Ausbeute: 1,1 g = 8 mMol = 80% d.Th.

Die Überprüfung am Gaschromatographen nach 6.1.4. bei 110°C ergab 93% 1-Methyl-endo-Norborneol-(2) und 7% 1-Methyl-

exo-Norborneol-(2)
Lit: 92:8 [69]

8.4.5. 2-exo-Methyl-2-endo-Norborneol:[66]

Dieser Alkohol wurde durch Einwirkung eines Methyl-Grignards auf Norcampher nach der Vorschrift von N-Toivonen, E.Siltanen und K.Ojala dargestellt.

8.4.6. 2-endo-Methyl-2-exo-Norborneol:[67]

In einem Kölbchen werden unter Rühren 3,19 g ≙ 10 mMol $Hg(OAc)_2$ in 10 ml Wasser gelöst.
Dann gibt man 10 ml Tetrahydrofuran hinzu. Nachdem man 1,08 g ≙ 10 mMol 2-Methylen-Norbornan hinzugegeben hat, rührt man noch 10 min bei Zimmertemperatur, um die Oxymercurierung zu vervollständigen. Darauf fügt man 10 ml 3m NaOH, sowie 10 ml einer Lösung von 0,5 m $NaBH_4$ in 10 ml 3m NaOH hinzu. Die Reduktion erfolgt augenblicklich. Man läßt das Quecksilber absitzen, sättigt die wässrige Phase mit Kochsalz und trennt das Tetrahydrofuran ab.
Nach dem Trocknen über $NaSO_4$ wird das THF abdestilliert.
Der Alkohol bleibt zurück.
Ausbeute: 1,18 g ≙ 9,2 mMol ≙ 92% d.Th.

8.5.0. Phenyl-Norbornyl-Verbindungen:

8.5.1. 1-Phenyl-Nortricyclen:

Die Thermolyse von 1-Phenyl-Norcampher-tosylhydrazon in Diglyme nach 7.10.0. führt zu einem einzigen Produkt, wobei es sich um 1-Phenyl-Nortricyclen handeln sollte.
Es wurden 200 mg = 0,6 mMol Tosylhydrazon mit 900 mg = 17 mMol Natriummethylat in 30 ml Diglyme thermolysiert.

8.5.2. 2-Phenyl-Norbornen-(2):

Dehydratisiert man 50 mg = 0,3 mMol 2-exo-Phenyl-2-endo-Norborneol analog zu 8.4.3., so erhält man 2-Phenyl-Norbornen-(2) neben einer Spur 1-Phenylnortricyclen.

8.5.3. 2-exo-Phenyl-2-endo-Norborneol:

Nach Schleyer und Kleinfelter[52] erhält man diesen Alkohol durch Umsetzung von Phenyllithium mit Norcampher.

8.5.4. 1-Phenyl-2-exo-Norborneol und 1-Phenyl-2-endo-Norborneol:

Durch Reduktion von 1-Phenyl-Norcampher analog zu 7.1.2. erhält man 85% 1-Phenyl-2-endo-Norborneol und 15% des exo-Isomeren, bestimmt durch gaschromatographische Analyse nach 6.1.2. bei 150°C.
Es wurden 800 mg ≙ 4,3 mMol 1-Phenyl-Norcampher mit 100 mg ≙ 2,5 mMol $LiAlH_4$ in 20 ml abs. Äther reduziert.
Ausbeute: 720 mg ≙ 3,8 mMol ≙ 89% d.Th.

8.6.0. 5-Norbornenyl-(2)-Verbindungen:

8.6.1. Darstellung der 5-Norbornenyl-2-methyläther:

5,5 g = 0,05 Mol des dargestellten exo/endo-Norbornenol-Gemisches werden analog zu 8.1.2. mit 2 g = 0,05 Mol $NaNH_2$ in 20 ml abs. Benzol und 20 g = 0,14 Mol Methyljodid veräthert.

Ausbeute: 4 g = 0,032 Mol = 64%
Sdp: 42-51°C/46-48 torr
n_D^{20} = 1,4663

Das Äthergemisch wurde am präparativen Gaschromatographen nach 6.2.3. getrennt.

NMR-Signale: exo-Norbornenylmethyläther
3,9 Doppel-Dublett 1H; 4,1 Doppel-Dublett 1 H; 6,7 Singulett 3 H; 6,8 Singulett 1 H; 7,2 Singulett 2 H; 8,3-9,0 Multiplett 4 H.

NMR-Signale: endo-Norbornenylmethyläther
3,9 Doppel-Dublett 1 H; 4,1 Doppel-Dublett 1 H; 6,1 Quintett 1 H; 6,8 Singulett 3 H; 7,1 Dublett 2 H; 8,2 Septett 1 H; 8,5 Multiplett 3 H
(alle Angaben = τ-Werte)

8.6.2. Nortricylmethyläther:[68)]

Zu einer Lösung von 20 g konz. H_2SO_4 in 200 g abs. Methanol werden 46 g = 0,5 Mol Norbornadien hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Methanol im Vakuum abgezogen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird dreimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers mit $MgSO_4$ wird destilliert.

Ausbeute: 11 g = 10% Lit.: 9,5%
Sdp: Lit.: 48°C/19 torr gef.: 61-62°C/34-36 torr
Lit.: n_D^{26} = 1,4627 gef.: n_D^{21} = 1,4650

Die gaschromatographische Analyse nach 6.1.2. ergab 70% Nortricyl- und 30% exo-Norbornenylmethyläther.

9.0.0. Literaturverzeichnis:

1)	F.P.Nevell, E.de Salas C.L.Wilson	J.chem.Soc. 1939, 1188
2)	S.Winstein et al.	J.Am.chem.Soc. 61, 1576 (1939) J.Am.chem.Soc. 71, 2953 (1949) J.Am.chem.Soc. 74, 1113 (1952) J.Am.chem.Soc. 87, 376 (1965)
3)	H.C.Brown	Chem.Brit. 2, 199 (1966)
4)	P.v.R.Schleyer	J.Amchem.Soc. 89, 699 (1967)
5)	G.D.Sargent	Quart.Rev. 20, 301 (1966)
6)	E.Corey et al.	J.Am.chem.Soc. 85, 169 (1963)
7)	A.Streitwieser	In: P.Mayo Molecular Rearrangements Interscience Publishers 1963, S.207
8)	W.Hückel u.F.Nerdel	Ann. 528, 57 (1937)
9)	G.Arend	Dissertation Marburg 1968
10)	P.Yates u. R.J.Crawford	J.Am.chem.Soc. 88, 1561 (1966)
11)	C.J.Collins et al.	J.Am.chem.Soc. 89, 3940 (1967)
12)	H.Musso, K.Naumann u. K.Grychtol	Chem.Ber. 100, 3614 (1967)
13)	W.Kirmse u. H.A.Rinkler	Ann. 707, 57 (1967)
14)	W.Kirmse	Ann. 707, 44-56 (1967)
15)	W.Haebler	Dissertation Marburg 1967
16)	W.R.Bamford u. T.S.Stevens	J.chem.Soc. 1952, 4735
17)	G.L.Gloss, R.A.Moss u. S.H.Goh	J.Am.chem.Soc. 88, 365 (1965)
18)	C.H.de Puy u. D.H.Froemsdorf	J.Am.chem.Soc. 82, 634 (1960)

19)	L.Friedman u.H.Shechter	J.Am.chem.Soc. 81,5512 (1959)
20)	J.w.Powell u.M.C.Whiting	Tetrahedron 7,3o5 (1959)
21)	S.J.Cristol u.J.K. Harrington	J.org.Chem. 28,1414 (1963)
22)	W.R.Moore	J.Am.chem.Soc. 83,2o2o (1961)
23)	F.L.Scott	Chem.Ind.(London) 224 (1959)
24)	M.P.Doyle	Tetrahedron Letters 2155 (1968)
25)	S.Winstein u.E.Friedrich	J.Am.chem.Soc. 86,2721 (1964)
26)	P.v.R.Schleyer	J.Am.chem.Soc. 86,2723 (1964)
27)	S.Winstein et al.	J.Am.chem.Soc. 74,1147 (1952)
28)	W.G.Dauben	J.Am.chem.Soc. 90,1014 (1968)
29)	J.Goerdeler	in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie XI,2 S.616 (1958)
30)	H.Meerwein et al.	Ang.Chem. 67,374 (1955)
31)	Organikum	VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1964, S.213
32)	R.Gompper, G.Seybold u. B.Schmolke	Ang.Chem. 80 4o4 (1968)
33)	W.Kirmse	in Carben Chemistry Academic Press New York S.48
34)	A.Nickon, N.H.Werstiuk	J.Am.chem.Soc. 88,4543 (1966)
35)	S.Winstein et al.	J.Am.chem.Soc. 87,376 (1965)
36)	R.L.Baird	J.Am.chem.Soc. 86,252 (1964)
37)	A.Streitwieser, jr.	Chem.Rev. 56,571 (1956)
38)	H.Klusacek	Dissertation Bochum 1969
39)	H.C.Brown	J.Am.chem.Soc. 86,1246 (1964)
40)	P.v.R.Schleyer	J.Am.chem.Soc. 89,3901 (1967)
41)	H.C.Brown	J.Am.chem.Soc. 86,1246 (1964)
42)	H.C.Brown	J.Am.chem.Soc. 90,2691 (1968)

43) F.A.Carey u.H.S.Tremper	J.org.Chem. 34,4 (1969)
44) P.v.R.Schleyer	J.Am.chem.Soc.89,7o1 (1967)
45) J.D.Roberts	J.Am.chem.Soc. 77,3034 (1955)
46) J.D.Roberts et al.	J.Am.chem.Soc. 72,3122 (1950)
47) J.C.Howard et al.	J.org.Chem. 28,870 (1963)
48) Organikum	VEB Verlag der Wissenschaften Berlin 1964, S.481
49) Organikum	VEB Verlag der Wissenschaften Berlin 1964, S.372
50) J.A.Berson et al.	J.Am.chem.Soc. 83,3986 (1961)
51) H.Krieger et al.	Chem.Abstr.66,65170 h
52) Kleinfelter u. P.V.R.Schleyer	J.org.Chem.26,3748 (1961)
53) Alder u.Stein	Ann. 514,2o6 (1939)
54) W.R.Boehme	J.Am.chem.Soc. 81,2764 (1959)
55) Alder	Ann. 613,4 (1958)
56) W.R.Vaugham et al.	J.Am.chem.Soc. 87,22o4 (1965)
57) H.Schütte	Dissertation Marburg 1966
58) Houben-Weyl	Methoden der org. Chemie VIII,3 S.141 (1952)
59) Alder u.Rickert	Ann. 543,13 (1940)
60) N.S.Toivonen u. J.Kaila	Chem.Abstr. 49,7529a
61) P.Story	J.org.Chem. 26,287 (1961)
62) S.Winstein	J.Am.chem.Soc. 85,2325 (1963)
63) H.C.Brown	J.Am.chem.Soc. 89,466 (1967)
64) G.Wittig u. U.Schöllkopf	Chem.Ber. 87,1326 (1954)

65) H.Krieger — Suomen Kemistilehti B38, 11 260-274 (1965)

66) N.Toivonen, E.Siltanen u. K.Ojala — Chem.Abstr. 51, 7329

67) H.C.Brown — J.Am.chem.Soc. 89, 1522 (1967)

68) G.T.Youngblood et al. — J.org.Chem.23, 686 (1958)

69) P.Hirsjärvi — Chem.Abstr. 52, 1109 i

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
vom Januar 1967 bis März 1969
im Institut für Organische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.W.Kirmse,
danke ich für die stets gewährte Unterstützung
und wissenschaftliche Anleitung bei der Durch-
führung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich
für ein gewährtes Stipendium.

Lebenslauf

Am 3.1.1942 wurde ich als Sohn des Oberschirrmeisters Werner Siegfried und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Harbusch in Kassel-Niederzwehren geboren.

Ostern 1949 wurde ich in die Dorothea-Viehmann-Schule in Kassel-Niederzwehren eingeschult.
1953 wechselte ich auf die Albert-Schweitzer-Schule nach Kassel über, wo ich im Februar 1962 das Abitur im naturwissenschaftlichen Zweig ablegte.

Das Chemiestudium begann ich im Sommersemester 1962 an der Philipps-Universität in Marburg. Dort bestand ich im November 1964 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Dezember 1966 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen. Von Januar 1967 bis Dezember 1968 fertigte ich meine Diplom-Arbeit unter der Anleitung von Prof.Dr.W.Kirmse an.
Von Dezember 1967 bis August 1968 erhielt ich ein Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft.
Seit September 1968 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Aurich, Balli, Bär, Dimroth, Hengge, Kamke, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Schäfer, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Seelig, Walcher.